

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-307840

(43)Date of publication of application : 31.10.2003

.....
(51)Int.Cl. G03F 7/004

G03F 7/039

H01L 21/027

.....
(21)Application number : 2003-035222 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 13.02.2003 (72)Inventor : MOMOTA ATSUSHI
KAWABE YASUMASA

.....
(30)Priority

Priority number : 2002035817

Priority date : 13.02.2002

Priority country : JP

.....
(54) POSITIVE PHOTORESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive photoresist composition excellent in line edge roughness and PED stability and a positive photoresist composition excellent also in sensitivity.

SOLUTION: A positive photoresist composition is provided which comprises (a) a resin which is decomposed by the action of an acid to increase solubility in an alkali developing solution and (b) a compound which has a specified oxime sulfonate structure and generates an acid upon irradiation with an actinic ray or a radiation and a compound which has a specified onium, salt structure and generates an acid upon irradiation with an actinic ray or a radiation.

LEGAL STATUS [Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) The positive type photoresist constituent characterized by to contain at least one sort chosen from the group of the compound which generates an acid by the exposure of the resin with which it decomposes according to an operation of an acid, and the solubility over an alkali developer increases, the activity beam of light expressed with the (b) following general formula (1), or a radiation, and the compound which generates an acid by the exposure of the activity beam of light or the radiation expressed with following general formula (2) – (4).

[Formula 1]

R1 and R2 express an alkyl group, an alkenyl radical, an alkynyl group, an aryl group, a heterocycle radical, or a cyano group independently respectively among a general formula (1). R1 and R2 may form a ring unitedly. R3 expresses an alkyl group or an aryl group. Moreover, R1 and R2 may be combined with R1 or R2 of another compound which are expressed with a general formula (1) through single bond or a connection radical.

[Formula 2]

R11–R19 express an alkyl group, a cycloalkyl radical, an acyl group, or an aryl group independently respectively among general formula (2) – (4). X– expresses a **** anion or the anion of a with a molecular weight of 100 or less carboxylic acid.

[Claim 2] The positive type photoresist constituent according to claim 1 characterized by resin (a) being resin with the repeat unit which has the radical expressed with the repeat unit which has the radical expressed with a general formula (X) and the repeat unit which has the radical expressed with a general formula (Y1), and a general formula (Y2) which has either at least.
[Formula 3]

R4 and R5 express a hydrogen atom or an alkyl group independently respectively among a general formula (X). Z expresses an alkyl group. m expresses the integer of 1-20.
[Formula 4]

In a general formula (Y1), R20 expresses an alkyl group. In a general formula (Y2), R21 and R22 express an alkyl group independently respectively.

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the positive type photoresist constituent used for manufacture of a semiconductor integrated circuit component, the mask for integrated-circuit manufacture, a printed wired board, a liquid crystal panel, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a positive type photoresist constituent, there is a chemistry multiplier system resist constituent indicated by the patent reference 1 (U.S. Pat. No. 4,491,628), the patent reference 2 (Europe patent No. 29,139), etc. A chemistry magnification mold POJIREJISUTO constituent is a pattern formation ingredient which makes the exposure section generate an acid by the exposure of radiations, such as far-ultraviolet light, changes the solubility over the developer of the exposure section of an activity radiation, and the non-irradiating section by the reaction which makes this acid a catalyst, and makes a pattern form on a substrate.

[0003] 3 component system to which the above-mentioned chemistry magnification mold POJIREJISUTO constituent changes from alkali fusibility resin, the compound (photo-oxide generating agent) with which an acid is therefore generated in radiation exposure, and the lysis inhibition compound to the alkali fusibility resin which has an acidolysis nature machine, It can divide roughly into the two-component system which consists of resin which has the radical which decomposes by the reaction with an acid and serves as alkali soluble, and a photo-oxide generating agent, the resin which has the radical which decomposes by the reaction with an acid further and serves as alkali soluble, the low-molecular lysis inhibition compound which has an acidolysis nature machine, and the high Brit system which consists of a photo-oxide generating agent.

[0004] An operation of the acid used in the above chemistry magnification mold positive-resist constituents decomposes, and various techniques which mix two or more sorts of resin (acidolysis nature resin) with which the solubility over an alkali

developer increases, and carry out engine-performance amelioration are known. Furthermore, the technique which mixes two or more sorts of photo-oxide generating agents with acidolysis nature resin, and carries out engine-performance amelioration is indicated by the patent reference 3 (the Europe patent application public presentation No. 1024406). Moreover, the patent reference 4 (JP,2001-166478,A) has proposed use of the resin which contains the repeat unit and polyhydroxy styrene repeat unit which have the alicycle alkyl group of acid desorption nature in a side chain that the problem of PED stability and a standing wave should be solved.

[0005] However, control of the dimension fluctuation by amelioration of the Rhine edge roughness accompanying the formation of pattern detailed and PED stability was desired. Here, since the pattern of a resist and the edge of a substrate interface originate in the property of a resist and are irregularly changed in the direction perpendicular to the direction of Rhine, edge roughness means that an edge is visible to irregularity, when a pattern is seen from right above. The yield is reduced, in order for the etching process to which this irregularity uses a resist as a mask to imprint and to degrade an electrical property. Especially, it has overly been an amelioration technical problem 0.25 micrometers or less with edge roughness very important in a detailed field. Moreover, PED (Post Exposure Delay) stability is the paint film stability at the time of leaving it within an aligner or a coater until it performs heating actuation after exposure.

[0006]

[Patent reference 1] U.S. Pat. No. 4491628 specification [the patent reference 2] The Europe patent No. 29139 specification [the patent reference 3] The Europe patent application public presentation No. 1024406 specification [the patent reference 4] JP,2001-166478,A [0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is to offer the chemistry magnification mold positive type photoresist constituent excellent in the Rhine edge roughness and PED stability, and the chemistry magnification mold positive type photoresist constituent which was further excellent also in sensibility.

[0008]

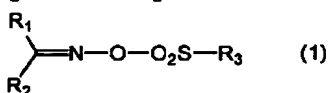
[Means for Solving the Problem] Are using the positive type photoresist constituent containing acidolysis nature resin and two or more sorts of photo-oxide generating agents, the above-mentioned purpose is attained, and this invention person came to complete this invention, as a result of inquiring wholeheartedly in view of this present condition. That is, the positive type photoresist constituent concerning this invention

is the following configuration.

[0009] (1) The positive type photoresist constituent characterized by to contain at least one sort chosen from the group of the compound which generates an acid by the exposure of the resin with which it decomposes according to an operation of the (a) acid, and the solubility over an alkali developer increases, the activity beam of light expressed with the (b) following general formula (1), or a radiation, and the compound which generates an acid by the exposure of the activity beam of light or the radiation expressed with following general formula (2) – (4).

[0010]

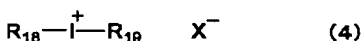
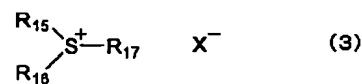
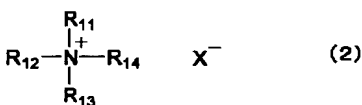
[Formula 5]



[0011] R1 and R2 express an alkyl group, an alkenyl radical, an alkynyl group, an aryl group, a heterocycle radical, or a cyano group independently respectively among a general formula (1). R1 and R2 may form a ring unitedly. R3 expresses an alkyl group or an aryl group. Moreover, R1 and R2 may be combined with R1 or R2 of another compound which are expressed with a general formula (1) through single bond or a connection radical.

[0012]

[Formula 6]



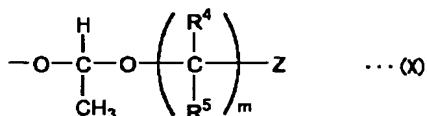
[0013] R11–R19 express an alkyl group, a cycloalkyl radical, an acyl group, or an aryl group independently respectively among general formula (2) – (4). X[−] expresses a **** anion or the anion of a with a molecular weight of 100 or less carboxylic acid.

[0014] (2) A positive type photoresist constituent given in the above (1) characterized by resin (a) being resin with the repeat unit which has the radical expressed with the repeat unit which has the radical expressed with a general formula (X) and the repeat unit which has the radical expressed with a general formula (Y1), and a general formula

(Y2) which has either at least.

[0015]

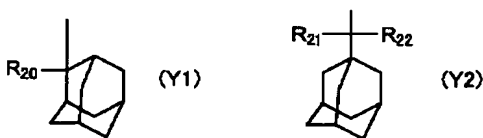
[Formula 7]



[0016] R4 and R5 express a hydrogen atom or an alkyl group independently respectively among a general formula (X). Z expresses an alkyl group. m expresses the integer of 1-20.

[0017]

[Formula 8]



[0018] In a general formula (Y1), R20 expresses an alkyl group. In a general formula (Y2), R21 and R22 express an alkyl group independently respectively.

[0019]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0020] (a) Resin with which it decomposes according to an operation of an acid, and the solubility over an alkali developer increases (resin (a))

[0021] The resin which has the radical (it is also called an acidolysis nature machine) decomposed according to an operation of the acid in this invention is a compound which is obtained by carrying out the polymerization of the monomer and which has the structure which introduced the acidolysis nature machine into the compound which has molecular weight distribution, and serves as alkali fusibility according to an operation of an acid.

[0022] As resin which has an acidolysis nature machine, it is resin which has an acidolysis nature machine in both the principal chain of resin, a side chain or a principal chain, and a side chain. Among this, the resin which has an acidolysis nature machine in a side chain is more desirable.

[0023] Next, as parent resin in case an acidolysis nature machine joins together as a side chain, it is a side chain. - They are OH or -COOH, and alkali fusibility resin that has a -R0-COOH or -Ar-OH radical preferably. Here, -R0- expresses the aliphatic series or aromatic hydrocarbon more than divalent [which may have a substituent],

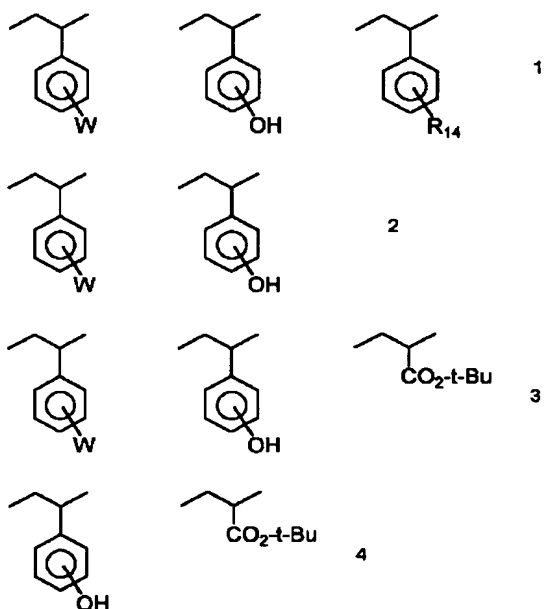
and -Ar- expresses the aromatic series radical more than divalent [which may have the substituent of a monocycle or many rings].

[0024] It is alkali fusibility resin which has a phenolic hydroxyl group as desirable parent resin in this invention. The alkali fusibility resin which has the phenolic hydroxyl group used for this invention o-, m-, or p-hydroxystyrene (these are named generically and it is called hydroxystyrene), The repeat unit equivalent to o-, m-, or p-hydroxy-alpha methyl styrene (these are named generically and it is called hydroxy-alpha methyl styrene) Or at least 30-mol %, desirable -- more than 50 mol % -- it is desirable that the benzene nucleus of the copolymer to contain, its homopolymer, or this unit is resin by which hydrogenation was carried out partially, and p-hydroxystyrene homopolymer is more desirable. As monomers other than the hydroxystyrene for preparing the above-mentioned copolymer by copolymerization, and hydroxy-alpha methyl styrene, acrylic ester, methacrylic ester, acrylamides, methacrylamide, acrylonitrile, a methacrylonitrile, a maleic anhydride, styrene, alpha methyl styrene, acetoxystyrene, alkoxy styrene, and alkyl styrene are desirable, and styrene, acetoxystyrene, and t-butyl styrene are more desirable.

[0025] In this invention, although any are sufficient as long as it is resin with which the solubility over an alkali developer increases as resin (a), a thing as shown below, for example is mentioned.

[0026]

[Formula 9]

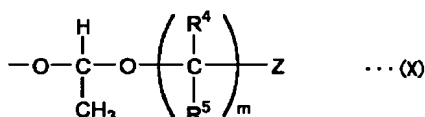


[0027] W expresses an acidolysis nature machine among the above-mentioned formula. R14 expresses an acid stability radical.

[0028] Although the radical expressed with the following general formula (X), the radical expressed with the following general formula (X1), the radical expressed with the following general formula (X2), the radical expressed with the following general formula (X3) are mentioned as an acidolysis nature machine of W, the radical shown by the following general formula (X) is desirable.

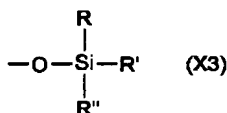
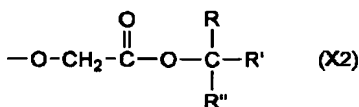
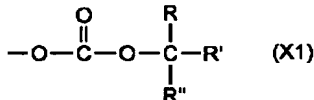
[0029]

[Formula 10]



[0030]

[Formula 11]



[0031] R4 and R5 express a hydrogen atom or an alkyl group independently respectively among a general formula (X). Z expresses an alkyl group. m expresses the integer of 1-20.

[0032] Even if R in general formula (X1) - (X3), R', and R'' are the same, they may differ from each other, are an alkyl group and may have the substituent. Moreover, it may join together mutually and R' and R'' may form the ring (for example, three to 12 membered-ring).

[0033] As an alkyl group as R4 and R5, a straight chain, branching, or annular any is sufficient, and you may have the substituent. It is 1-20 preferably [it is desirable and] as a straight chain alkyl group to carbon numbers 1-30 and a pan, for example, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, n-butyl, n-pentyl radical, n-hexyl group, n-heptyl radical, n-octyl radical, n-nonyl radical, n-deca nil radical, etc. are mentioned.

It is 1-20 preferably [it is desirable and] as a branching alkyl group to carbon numbers 1-30 and a pan, for example, i-propyl group, i-butyl, t-butyl, i-pentyl radical, t-pentyl radical, i-hexyl group, t-hexyl group, i-heptyl radical, t-heptyl radical, i-octyl radical, t-octyl radical, i-nonyl radical, a t-decanoyl radical, etc. are mentioned. It is 3-20 preferably [it is desirable and] as an annular alkyl group to carbon numbers 3-30 and a pan, for example, a cyclo propyl group, cyclo butyl, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, a cycloheptyl radical, a cyclo octyl radical, a cyclo nonyl radical, a tetracyclo dodecanyl radical, etc. are mentioned.

[0034] As an alkyl group as Z in a general formula (X), a straight chain, branching, or annular any is sufficient, and you may have the substituent.

[0035] As a straight chain or a branching alkyl group, preferably They are carbon numbers 1-10. For example, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, t-butyl, n-pentyl radical, i-pentyl radical, t-pentyl radical, n-hexyl group, i-hexyl group, t-hexyl group, n-heptyl radical, i-heptyl radical, t-heptyl radical, n-octyl radical, i-octyl radical, t-octyl radical, n-nonyl radical, i-nonyl radical, t-nonyl radical, n-deca nil radical, i-deca nil radical, t-deca nil radical, etc. can be mentioned. As an annular alkyl group, preferably, it is carbon numbers 3-8, for example, a cyclo propyl group, cyclo butyl, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, a cycloheptyl radical, a cyclo octyl radical, etc. can be mentioned.

[0036] The alkyl group as R in general formula (X1) - (X3), R', and R'' They are carbon numbers 1-12 preferably. For example, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, t-butyl, n-pentyl radical, i-pentyl radical, t-pentyl radical, n-hexyl group, i-hexyl group, t-hexyl group, n-heptyl radical, i-heptyl radical, t-heptyl radical, n-octyl radical, i-octyl radical, t-octyl radical, n-nonyl radical, i-nonyl radical, t-nonyl radical, n-deca nil radical, i-deca nil radical, t-deca nil radical, etc. can be mentioned.

[0037] moreover -- as the substituent of each above-mentioned radical -- a hydroxyl group and a halogen atom (a fluorine --) Chlorine, a bromine, iodine, a nitro group, a cyano group, the above-mentioned alkyl group, the above-mentioned cycloalkyl radical, A methoxy group, an ethoxy radical, a hydroxy ethoxy radical, a propoxy group, a hydroxy propoxy group, Alkoxy groups, such as an n-butoxy radical, an iso butoxy radical, a sec-butoxy radical, and a t-butoxy radical, Alkoxy carbonyl groups, such as a methoxycarbonyl group and an ethoxycarbonyl radical, Aralkyl radicals, such as benzyl, a phenethyl radical, and a cumyl radical, an aralkyloxy radical, A formyl group, an acetyl group, a butyryl radical, benzoyl, a SHIANAMIRU radical, Acyloxy radicals, such as acyl groups, such as a valeryl radical, and a butyryloxy radical, the

above-mentioned alkenyl radical, Aryloxy carbonyl groups, such as aryloxy groups, such as alkenyloxy radicals, such as a vinyloxy radical, a propenyloxy radical, an allyloxy radical, and a butenyl oxy-radical, and a phenoxy group, and a benzoyloxy radical, can be mentioned. These substituents may have the substituent further.

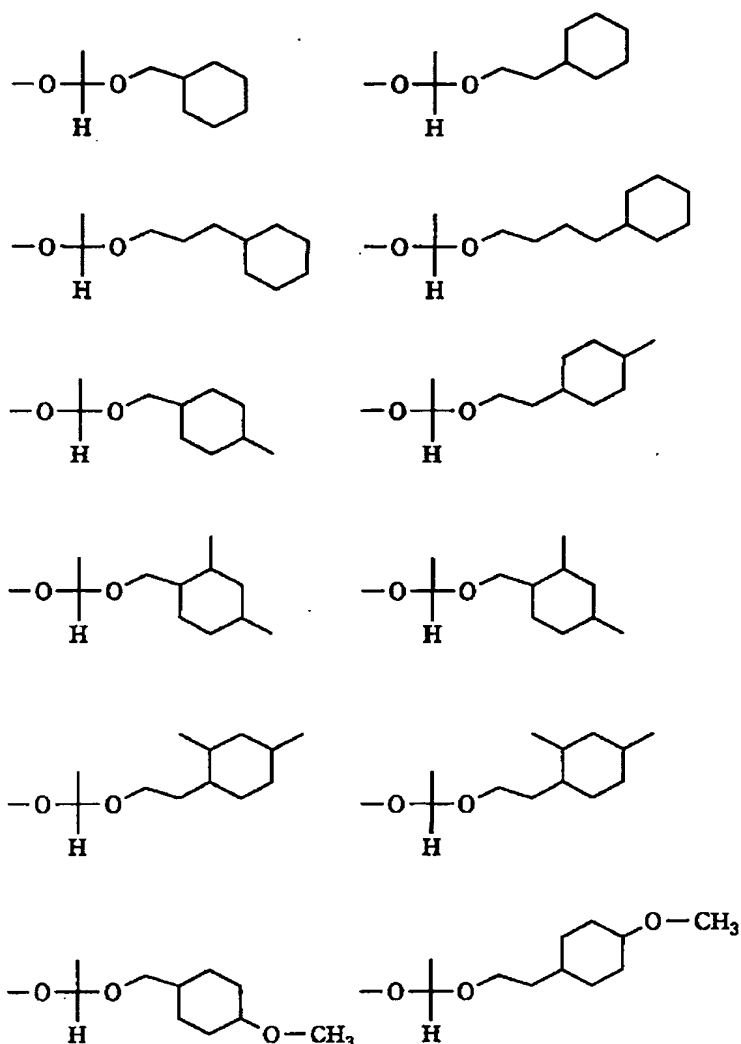
[0038] As a radical (it is called an acid stability radical) which is not decomposed according to an operation of the acid in R14, a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, and an acyloxy radical are expressed. In the acid stability radical of R14, the thing of 1-4 carbon numbers like a methyl group, an ethyl group, a propyl group, n-butyl, sec-butyl, and t-butyl is desirable as an alkyl group.

[0039] As an alkoxy group, the alkoxy group of 1-4 carbon numbers, such as a methoxy group, an ethoxy radical, a hydroxy ethoxy radical, a propoxy group, a hydroxy propoxy group, an n-butoxy radical, an iso butoxy radical, and a sec-butoxy radical, is desirable. As an acyloxy radical, the thing of 2-7 carbon numbers, such as an acetoxy radical, a prop noil oxy-radical, a butanoyloxy radical, and a benzoyloxy radical, is desirable.

[0040] Although the example of the radical shown by the general formula (X) is shown below, it is not limited to these.

[0041]

[Formula 12]



[0042] Although any are sufficient as long as it is resin to which alkali development property increases according to an operation of an acid as resin (a), it has the radical shown by the above-mentioned general formula (X), an operation of an acid decomposes, and the resin (it is also called the resin which has the radical shown by the general formula (X) below) with which the solubility over an alkali developer increases is mentioned preferably.

[0043] As a content of the repeat unit (structural unit) which has the radical shown by the general formula in such resin (X) in this invention, five-mol % - 50-mol % is desirable to all repeat units, and it is five-mol % - 30-mol % more preferably.

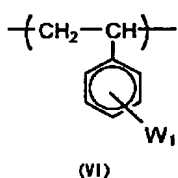
[0044] In the resin which has the radical shown by the general formula (X) in this invention, other acidolysis nature machines may be included in addition to the radical shown by the above-mentioned general formula (X).

[0045] The resin containing the radical shown by the above-mentioned general formula (X) can compound corresponding vinyl ether, and can obtain it by making it react by the phenolic hydroxyl group content alkali fusibility resin which dissolved in suitable solvents, such as a tetrahydrofuran, and the known approach. A reaction is usually carried out under existence of an acid catalyst, and acid ion-exchange resin, desirable hydrochloric acid and p-toluenesulfonic acid or a desirable salt like pyridinium tosylate. From an activity raw material like chloro ethyl vinyl ether, the above-mentioned corresponding vinyl ether can be compounded by approaches, such as nucleophilic substitution, and can be compounded using mercury or a palladium catalyst. Moreover, it is compoundable also by the approach of carrying out acetal exchange as an option using corresponding alcohol and vinyl ether. In this case, a substituent to introduce is given to alcohol, and vinyl ether makes comparatively unstable vinyl ether like t-butyl vinyl ether intermingled, and is carried out under acid existence like p-toluenesulfonic acid or pyridinium tosylate.

[0046] In resin (a), the structural unit shown by the following general formula (VI) can be mentioned as a repeat unit which has the radical expressed with a general formula (X).

[0047]

[Formula 13]

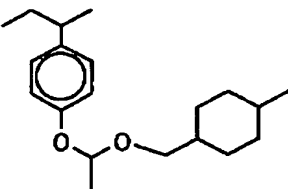
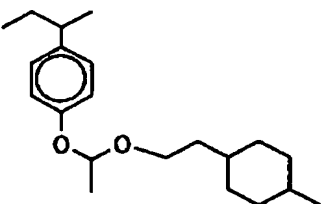
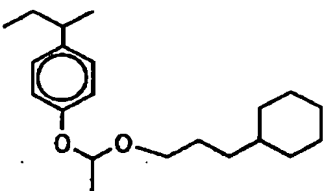
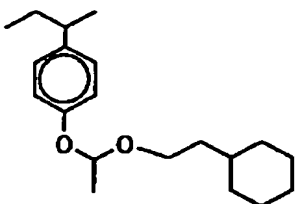
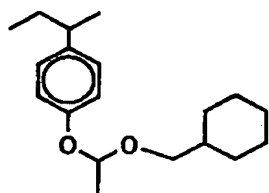


[0048] The substituent W1 in a general formula (VI) expresses the radical shown by the above-mentioned general formula (X).

[0049] Although the concrete structure of the structural unit shown by such general formula (VI) is illustrated below, this invention is not limited to these.

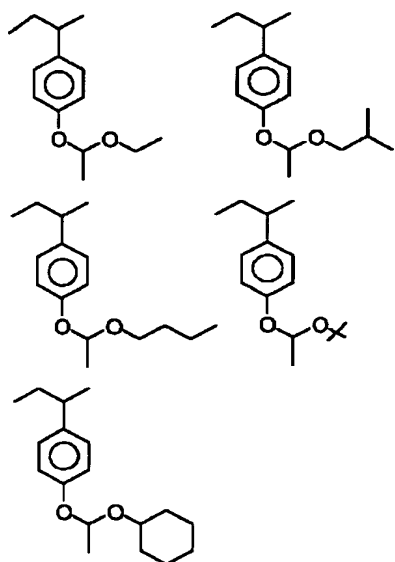
[0050]

[Formula 14]



[0051]

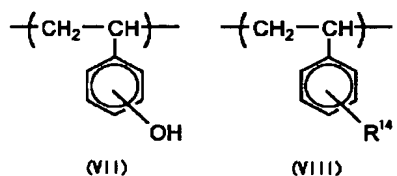
[Formula 15]



[0052] As a general formula (VI) and a desirable repeat unit which can be copolymerized, the structural unit expressed with the following general formula (VII) and the following general formula (VIII) can be mentioned. By making resin contain the above-mentioned structural unit, this resin can decompose according to an operation of an acid, and can control the solubility in the inside of an alkali developer. Moreover, the profile which was excellent in rectangle nature can be attained by introducing this structural unit. Furthermore, it is effective in adjusting the amount of the structural unit expressed with a general formula (VI).

[0053]

[Formula 16]



[0054] As a radical (it is called an acid stability radical) which is not decomposed according to an operation of the acid in R¹⁴, a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, and an acyloxy radical are expressed. In the acid stability radical of R¹⁴, the thing of 1-4 carbon numbers like a methyl group, an ethyl group, a propyl group, n-butyl, sec-butyl, and t-butyl is desirable as an alkyl group.

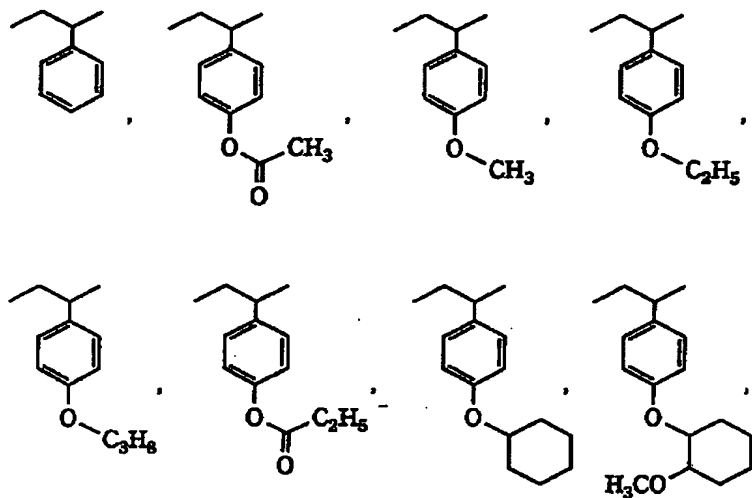
[0055] As an alkoxy group, the alkoxy group of 1-4 carbon numbers, such as a methoxy group, an ethoxy radical, a hydroxy ethoxy radical, a propoxy group, a

hydroxy propoxy group, an n-butoxy radical, an iso butoxy radical, and a sec-butoxy radical, is desirable. As an acyloxy radical, the thing of 2-7 carbon numbers, such as an acetoxy radical, a prop noil oxy-radical, a butanoyloxy radical, and a benzoyloxy radical, is desirable.

[0056] As an example of the polymerization nature monomer of the structural unit shown by such general formula (VIII), although the following are mentioned, it is not limited to these.

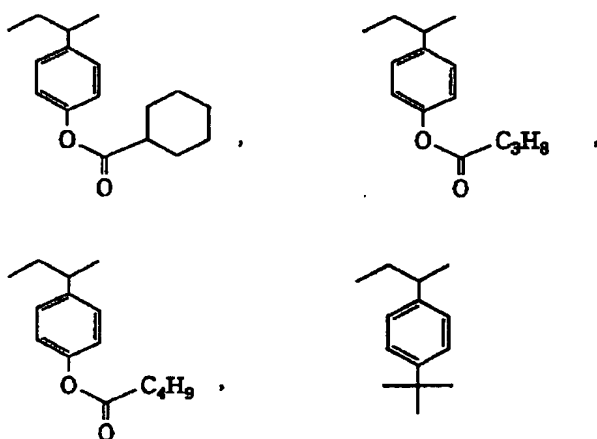
[0057]

[Formula 17]



[0058]

[Formula 18]



[0059] Resin including a general formula (VII) or (VIII) the structural unit shown can be obtained to phenol resin or its monomer making it react with an acid anhydride under

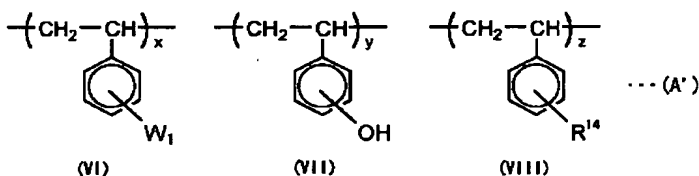
base existence, by making it react with the halide which corresponds under base existence, etc.

[0060] What consists of what consists of what consists of said general formula (VI) and a general formula (VII), said general formula (VI), said general formula (VII), and said general formula (VIII) as resin (a), a general formula (VI), a general formula (VII), and t-butyl acrylate can be mentioned.

[0061] In addition, as resin (a), the blend containing what consists of the above-mentioned general formula (VI), a general formula (VII), and a general formula (VIII) (resin (A')) shown below is desirable.

[0062]

[Formula 19]



[0063] R14 expresses said acid stability radical among a general formula (VI) – (VIII). W1 expresses the radical shown by said general formula (X). For x and y, 1–100z are 0–100, however x+y+z=100[0064]. the content ratio of the repeat unit expressed with a general formula (VI) in the resin (a) which consists of said general formula (VI) and a general formula (VII) -- less than [more than 10 mol %45 mol %] -- it is less than [more than 15 mol %40 mol %] preferably.

[0065] the content ratio of each repeat unit in the resin which consists of said general formula (VI), a general formula (VII), and t-butyl acrylate -- a general formula (VI) -- less than [more than 0 mol %20 mol %] -- t-butyl acrylate -- less than [more than 5 mol %25 mol %] -- a general formula (VI) is [t-butyl acrylate] less than [more than 10 mol %20 mol %] in less than [more than 5 mol %20 mol %] preferably.

[0066] As for x of the resin (A') which resin (a) may contain, y, and z ratio, it is desirable to satisfy the following conditions.

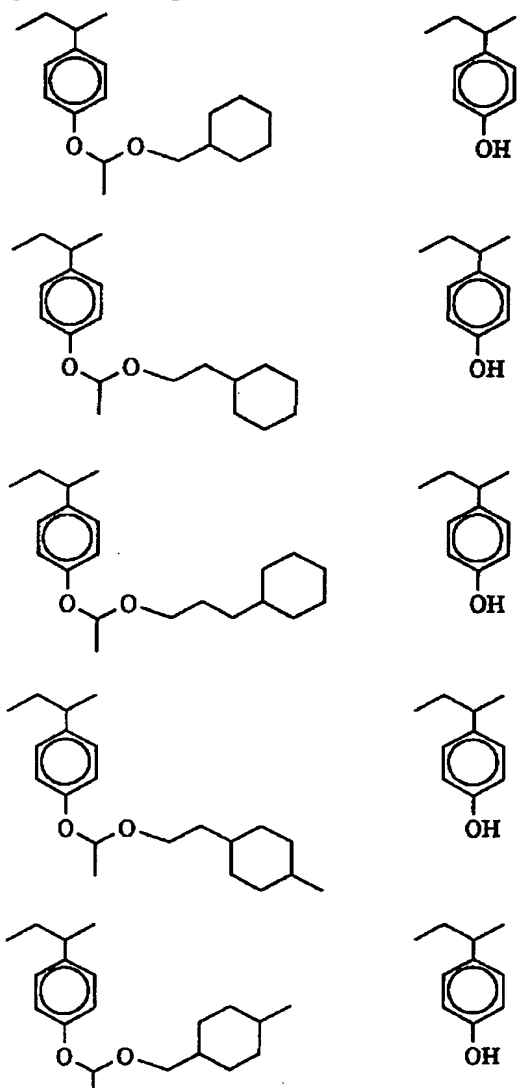
[0067] $x \geq z$ the case of $z = 0$ -- $0.05 < x/(x+y) < 0.50$ -- more -- desirable -- case [of $0.1 < x/(x+y) < 0.35$] ** -- $0.05 < x/(x+y+z) < 0.35$ and ** $0.005 < z/(x+y+z) < 0.25$ and ** -- ** They are ** $0.1 < x/(x+y+z) < 0.25$, ** $0.01 < z/(x+y+z) < 0.15$, ** $x \geq z$, and ** $0.5 < x/(x+y) < 0.85$ [0068] more preferably than $0.5 < x/(x+z) < 0.95$. By satisfying the above-mentioned conditions, the rectangle nature of resin of this invention of a profile improves, and especially a development defect is improved further.

[0069] A general formula (VI) and general formula (VII) Or the repeat structural unit shown by the general formula (VIII) or the repeat structural unit from other polymerization nature monomers may be made to exist in resin combining a kind or two sorts or more respectively. Moreover, in order that the resin (a) contained in the positive type photoresist constituent of this invention may maintain the good development nature to an alkali developer, copolymerization of other suitable polymerization nature monomers may be carried out so that an alkali fusibility radical, for example, a phenolic hydroxyl group, and a carboxyl group may be introduced.

[0070] Although the concrete structure of the resin (a) of such this invention is illustrated below, this invention is not limited to these.

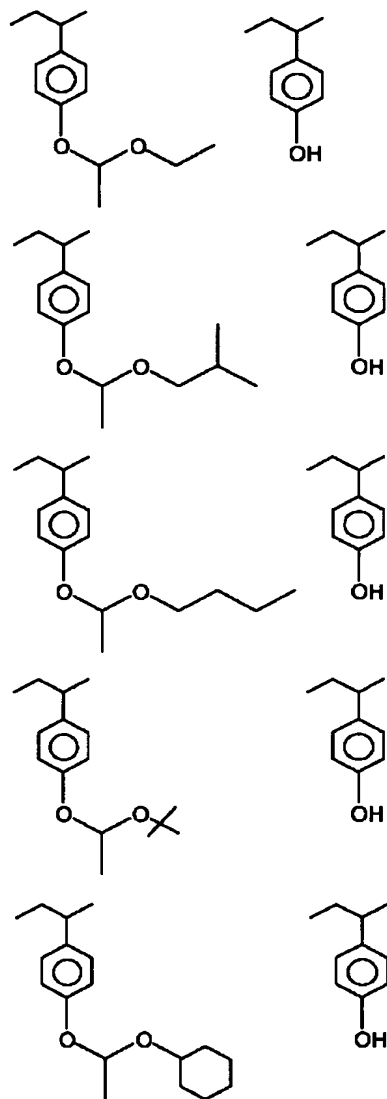
[0071]

[Formula 20]



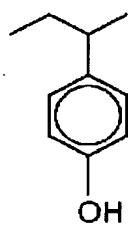
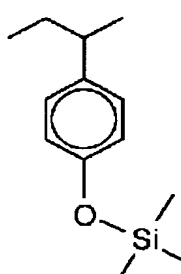
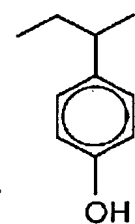
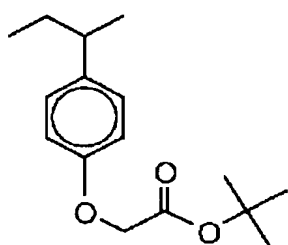
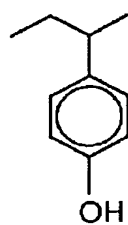
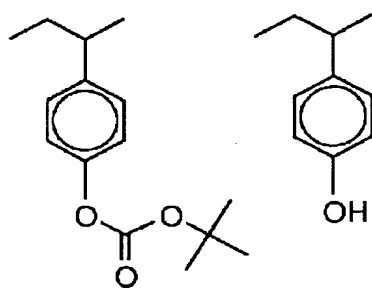
[0072]

[Formula 21]



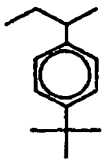
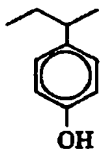
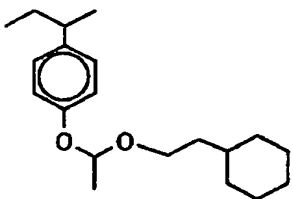
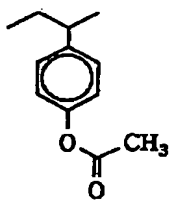
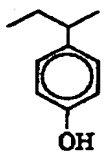
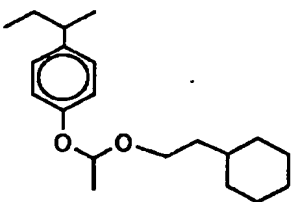
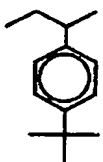
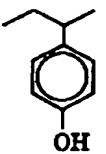
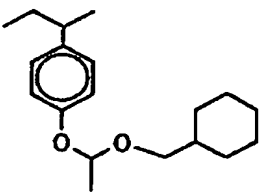
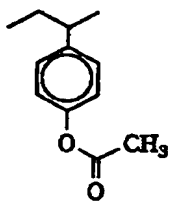
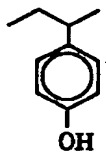
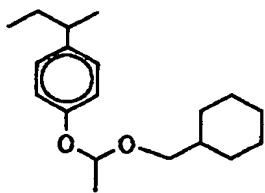
[0073]

[Formula 22]



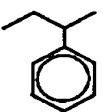
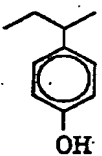
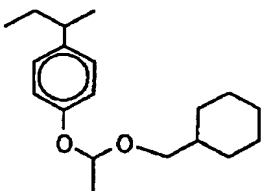
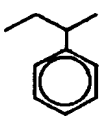
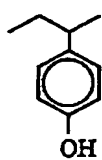
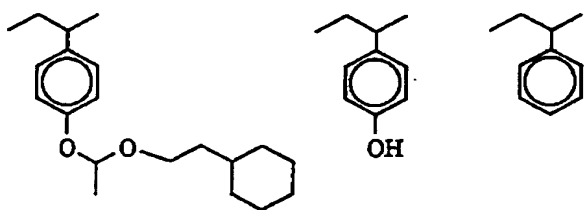
[0074]

[Formula 23]



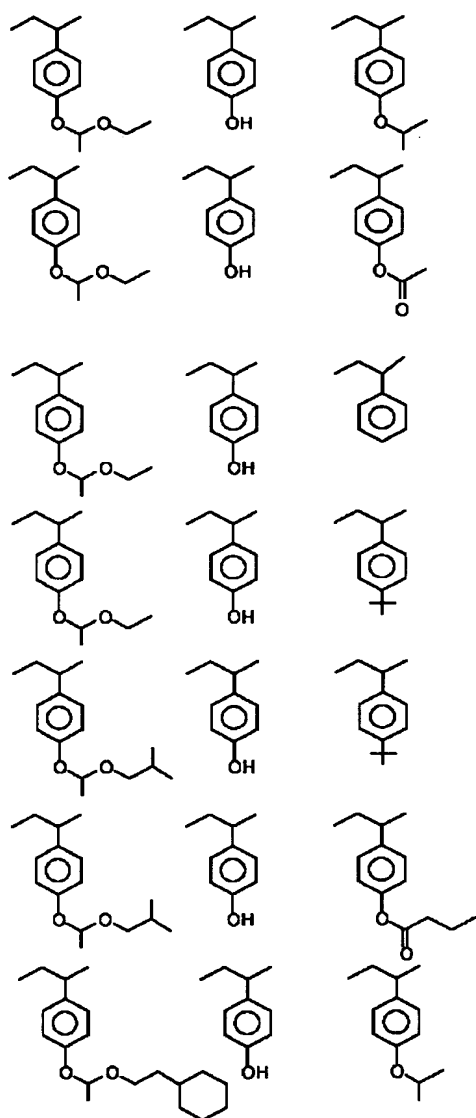
[0075]

[Formula 24]



[0076]

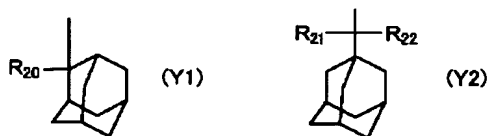
[Formula 25]



[0077] Moreover, the resin of resin (a) with the repeat unit which has the radical expressed with the repeat unit which has the radical expressed with the above-mentioned general formula (X) and the repeat unit which has the radical expressed with a general formula (Y1), and a general formula (Y2) which has either at least is desirable in respect of the improvement in sensibility in PED stability.

[0078]

[Formula 26]

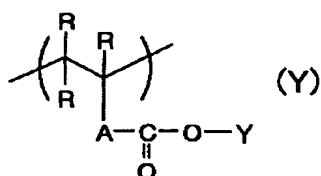


[0079] In a general formula (Y1), R20 expresses an alkyl group. In a general formula (Y2), R21 and R22 express an alkyl group independently respectively. As an alkyl group of R20–R22, also with a straight chain, you may be branching, and carbon numbers 1–8 are desirable, for example, can mention a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an isobutyl radical, or sec-butyl. The alkyl group as R20, R21, and R22 You may have the substituent. As a substituent for example, an alkoxy group (desirable -- carbon numbers 1–4, for example, a methoxy group, --) An ethoxy radical, a hydroxy ethoxy radical, a straight chain or a branching propoxy group, a straight chain, or a branching butoxy radical, A halogen atom (for example, a fluorine atom, a chlorine atom, iodine atom), a cyano group, A hydroxy group, a carboxy group, a nitro group, an aryl group (preferably carbon numbers 6–14, for example, a phenyl group, a naphthyl group), an aryloxy group (preferably carbon numbers 6–14), an alkylthio group (preferably carbon numbers 1–4), etc. can be mentioned.

[0080] As a repeat unit which has the radical expressed with the repeat unit which has the radical expressed with a general formula (Y1), and a general formula (Y2), the repeat unit shown by the following general formula (Y) is desirable.

[0081]

[Formula 27]

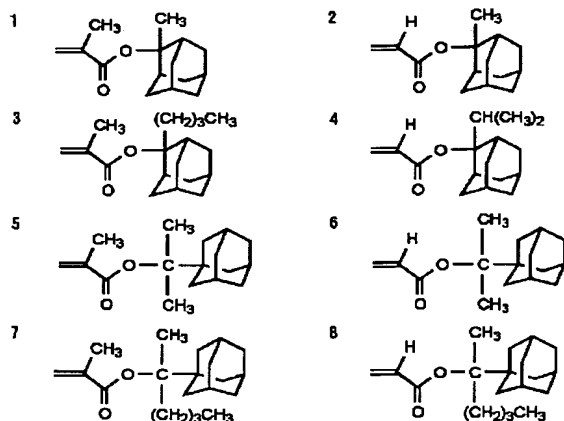


[0082] Here, R expresses the permutation which has a hydrogen atom, a halogen atom, or 1–4 carbon atoms, an unsubstituted straight chain, or the alkyl group of branching. two or more R -- each -- even if the same, you may differ. A expresses the combination of independent [which is chosen from the group which consists of single bond, an alkylene group, a permutation alkylene group, a ether group, a thioether radical, a carbonyl group, an ester group, an amide group a sulfonamide radical, a urethane group, or an urea radical], or two radicals or more. The radical as A has 20 or less desirable carbon number, and its single bond is more desirable. Y expresses the above-mentioned general formula (Y1) or (Y2) the radical expressed.

[0083] Although the example of a repeat unit of having the radical expressed with the repeat unit which has the radical expressed with a general formula (Y1) below, and a general formula (Y2) is given, they are not these things to limit.

[0084]

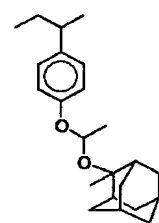
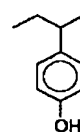
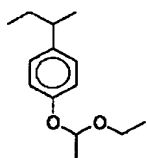
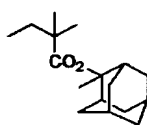
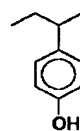
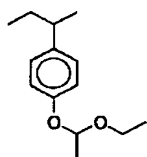
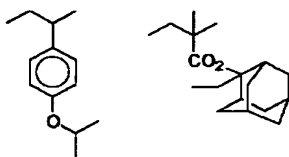
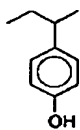
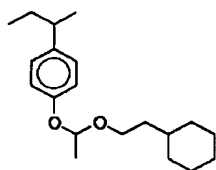
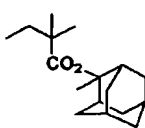
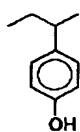
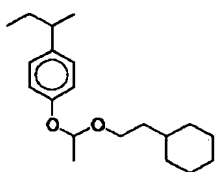
[Formula 28]



[0085] Although the example of resin with the repeat unit expressed with the repeat unit which has the radical expressed with a general formula (X) below and the repeat unit expressed with a general formula (Y1), and a general formula (Y2) of having either at least is given, it does not limit to these.

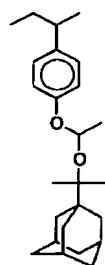
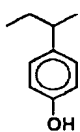
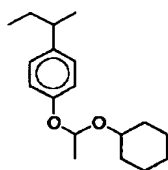
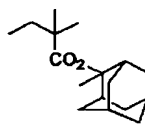
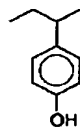
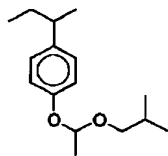
[0086]

[Formula 29]



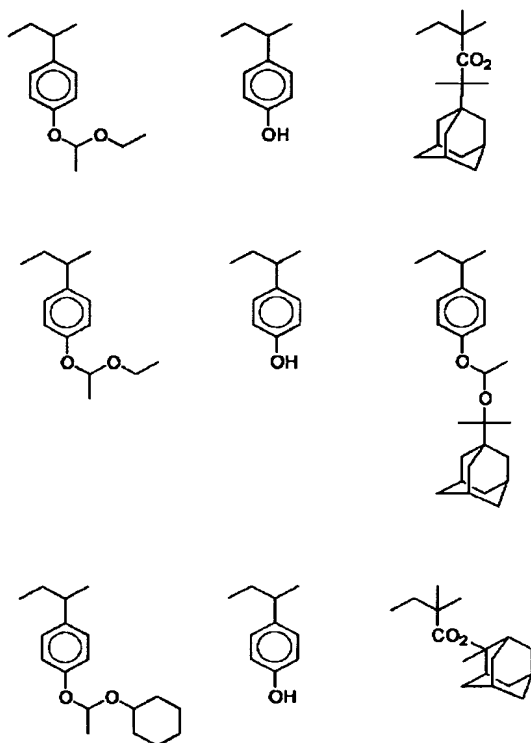
[0087]

[Formula 30]



[0088]

[Formula 31]



[0089] The repeat unit which has the radical expressed with the above-mentioned general formula (X) which is desirable resin as resin (a), And it sets to the resin with the repeat unit expressed with the repeat unit expressed with a general formula (Y1), and a general formula (Y2) which has either at least. Five-mol % - 50-mol% of the content of the repeat unit which has the radical expressed with the above-mentioned general formula (X) is desirable to all the repeat units that constitute resin, and is five-mol % - 30-mol % more preferably. As a total amount, five-mol % - 30-mol% of the content of the repeat unit which has the radical expressed with the repeat unit and general formula (Y2) which have the radical expressed with a general formula (Y1) is desirable to all the repeat units that constitute resin, and is five-mol % - 20-mol % more preferably.

[0090] In a weighted mean (Mw: polystyrene criterion), 2,000 or more, the molecular weight of resin (a) is 3,000-200,000 preferably, and is usually 5,000-70,000 more preferably. moreover, degree of dispersion (Mw/Mn) -- desirable -- 1.0-4.0 -- more -- desirable -- 1.0-3.5 -- especially, it is 1.0-3.0 preferably, and thermal resistance and image formation nature (a pattern profile, defocusing latitude, etc.) become good,

so that degree of dispersion is small.

[0091] The content in the positive type photoresist constituent (except for a spreading solvent) of resin (a) is 75 – 98 % of the weight still more preferably 50 to 99% of the weight preferably.

[0092] (b) The compound which generates an acid by the exposure of the activity beam of light or radiation expressed with a general formula (1), And the resist constituent of compound this invention which generates an acid by the exposure of the activity beam of light or radiation expressed with general formula (2) – (4) KrF excimer laser light, ArF excimer laser light, an EB, etc. as a compound (photo-oxide generating agent) which generates an acid with the activity beam of light or radiation irradiated in case patterning is carried out At least one sort chosen from the compound expressed with the above-mentioned general formula (1) and the compound (onium compound) expressed with above-mentioned general formula (2) – (4) is contained.

[0093] R1 and R2 express an alkyl group, an alkenyl radical, an alkynyl group, an aryl group, a heterocycle radical, or a cyano group independently respectively among a general formula (1). R1 and R2 may form a ring unitedly. R3 expresses an alkyl group or an aryl group. Moreover, R1 and R2 may be combined with R1 or R2 of another compound which are expressed with a general formula (1) through single bond or a joining chain.

[0094] Each radical as R1 and R2 is carbon numbers 1–16 preferably, and may have the substituent. each radical as R3 -- desirable -- carbon numbers 1–16 -- it is 2–12 more preferably and you may have the substituent. The alkyl group as R1, R2, and R3 may be a straight chain, branching, or annular any, and its alkyl group of 1–16 carbon numbers is desirable. As a straight chain or a branching alkyl group, for example A methyl group, an ethyl group, a propyl group, i-propyl group, butyl, i-butyl, t-butyl, t-amyl group, n-hexyl group, n-octyl radical, i-octyl radical, n-decyl group, Alkyl groups, such as an undecyl radical, dodecyl, and a hexadecyl radical, a trifluoromethyl radical, Perfluoro-propyl group, perfluoro-butyl, perfluoro--t-butyl, perfluoro-octyl radical, perfluoro-undecyl radical, 1, and 1-screw trifluoromethyl ethyl group etc. is mentioned. As an annular alkyl group, carbon numbers 3–8 are desirable, for example, a cyclo propyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, etc. are mentioned.

[0095] The alkenyl radical as R1 and R2 may be a straight chain, branching, or annular any, and its alkenyl radical of 2–16 carbon numbers is desirable. As a straight chain or an alkenyl radical of branching, an allyl group, a metallyl radical, a vinyl group, a methyl allyl group, 1-butenyl group, 3-butenyl group, 2-butenyl group, 1, 3-pentadienyl radical,

a 5-hexenyl radical, a 2-oxo--3-pentenyl radical, a deca PENTA enyl radical, 7-octenyl group, etc. are mentioned, for example. As an annular alkenyl radical, it is a cyclo butenyl group, a cyclohexenyl group, a cyclopentadienyl group, and bicyclo [4.2.4] dodeca. - A 3 and 7-diene-5-IRU radical etc. is mentioned.

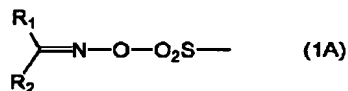
[0096] The alkynyl group as R1 and R2 has desirable carbon numbers 2-16, for example, an ethynyl group, a propargyl radical, 2-butynyl radical, 4-hexynil group, 2-OKUCHINIRU radical, a phenyl ethynyl group, a cyclohexyl ethynyl group, etc. are mentioned.

[0097] The aryl groups as R1, R2, and R3 are carbon numbers 5-16 more preferably, and the thing of 6-14 still more desirable carbon numbers like a phenyl group, a tolyl group, a methoxypheny radical, and a naphthyl group is mentioned. As a heterocycle radical, it is carbon numbers 5-16 preferably, and what replaced the annular atoms of the above-mentioned aryl group with the hetero atom can be mentioned, for example, a thiophene furil radical, a thienyl group, etc. can be mentioned.

[0098] As a substituent which each above-mentioned radical may have, for example An alkyl group (--- for example, the same thing as the alkyl group as R1 --- desirable --- a carbon number 1 - 4) -- an alkoxy group (desirable --- carbon numbers 1-4, for example, a methoxy group, and an ethoxy radical --) A hydroxy ethoxy radical, a straight chain or a branching propoxy group, a straight chain, or a branching butoxy radical, A halogen atom (for example, a fluorine atom, a chlorine atom, iodine atom), a cyano group, A hydroxy group, a carboxy group, a nitro group, an aryloxy group (preferably carbon numbers 6-14), an alkylthio group, an aralkyl radical (preferably carbon numbers 6-14, for example, benzyl, a naphthyl methyl group), the radical shown by the following general formula (1A) are mentioned.

[0099]

[Formula 32]

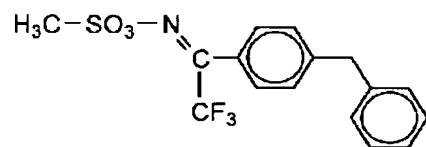
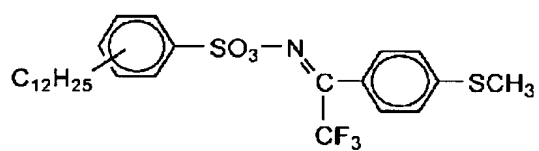
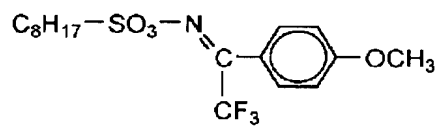
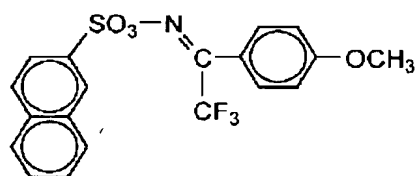
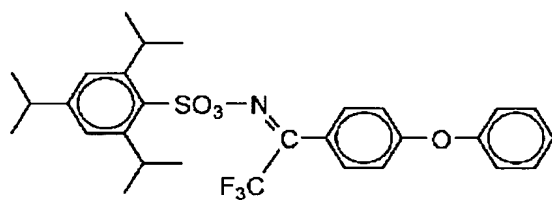
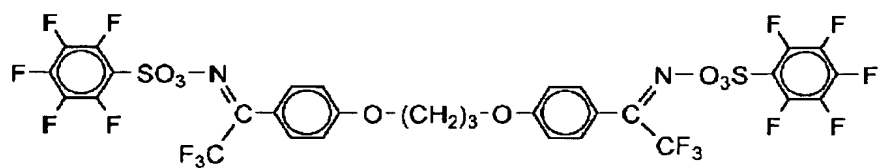
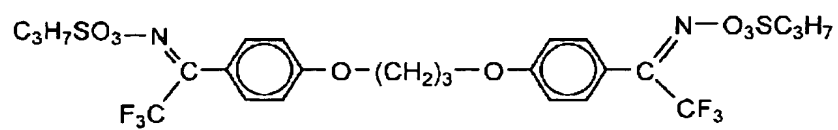


[0100] R1-R2 are synonymous with R1-R2 in said general formula (1) among the above-mentioned formula.

[0101] Although the example of a compound expressed with a general formula (1) is shown below, this invention is not limited to these.

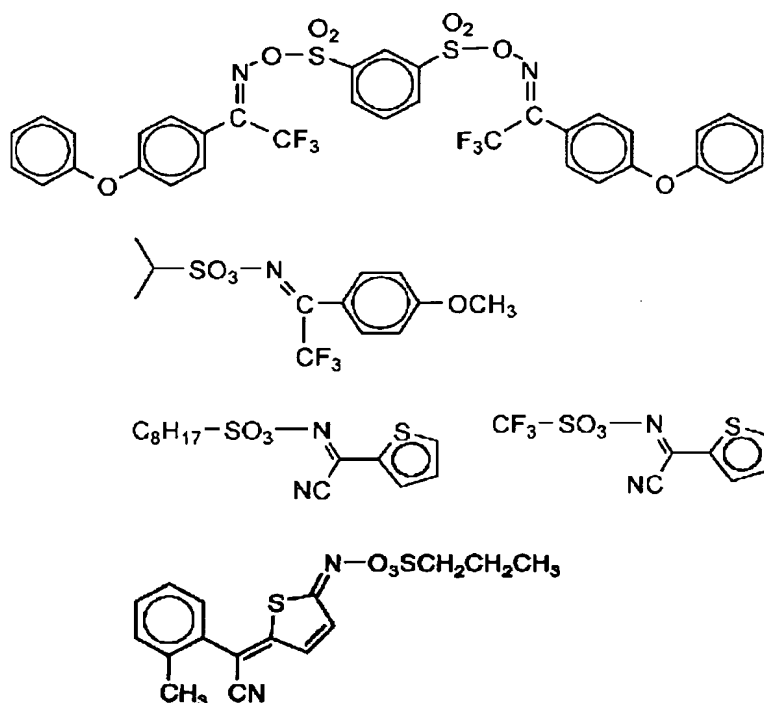
[0102]

[Formula 33]



[0103]

[Formula 34]



[0104] Among above-mentioned general formula (2) - (4), as an alkyl group of R11-R19, carbon numbers 1-10 are desirable, and a methyl group, an ethyl group, a propyl group, i-propyl group, butyl, i-butyl, t-butyl, t-amyl group, n-hexyl group, n-octyl radical, i-octyl radical, etc. are mentioned. As a cycloalkyl radical of R11-R19, carbon numbers 3-8 are desirable, and a cyclo propyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, etc. are mentioned.

[0105] As an acyl group of R11-R19, acetyl group, propanoyl radical, butanoyl radical, 2, and 2-dimethyl propanoyl radical, a cyclohexyl carbonyl group, benzoyl, etc. are mentioned preferably.

[0106] As an aryl group of R11-R19, carbon numbers 4-12 are desirable, and a phenyl group, a tolyl group, a methoxyphenyl radical, a naphthyl group, etc. are mentioned.

[0107] Each above-mentioned radical may have the substituent and an alkyl group, a cycloalkyl radical, an alkoxy group, a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, iodine atom), a cyano group, a hydroxy group, a carboxy group, a nitro group, an aryloxy group, an alkylthio group, an aralkyl radical, etc. are mentioned as a substituent. The alkyl group and the cycloalkyl radical are synonymous with what was mentioned above here. As an alkoxy group, the thing of 1-4 carbon numbers like a methoxy group, an ethoxy radical, a hydroxy ethoxy radical, a propoxy group, an n-butoxy radical, an iso butoxy radical, a sec-butoxy radical, and a t-butoxy radical is

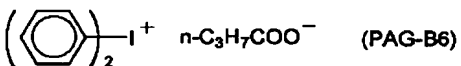
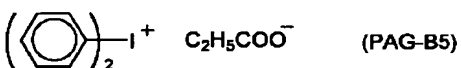
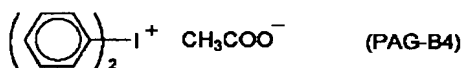
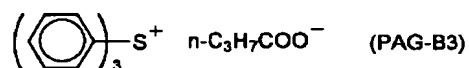
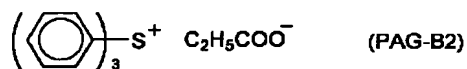
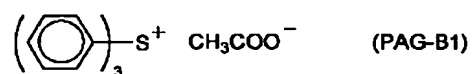
mentioned. As an aralkyl radical, benzyl, a naphthyl methyl group, a furil radical, a thienyl group, etc. are mentioned.

[0108] X⁻ expresses a **** anion or the anion of a with a molecular weight of 100 or less carboxylic acid among above-mentioned general formula (2) – (4). As an anion of a with a molecular weight of 100 or less carboxylic acid, anions, such as formic acid, an acetic acid, a propionic acid, n-butanoic acid, an isobutyric acid, a lactic acid, hydroxyacetic acid, and oxalic acid, are mentioned.

[0109] General formula (2) Although the example of a compound expressed with – (4) is shown below, this invention is not limited to these.

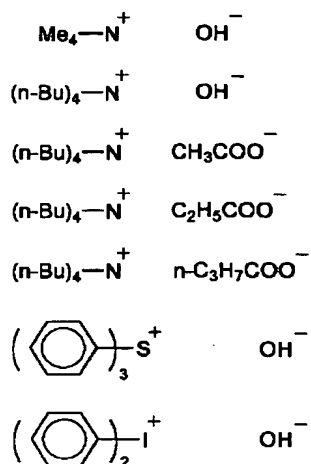
[0110]

[Formula 35]



[0111]

[Formula 36]



[0112] The compound expressed with a general formula (1) was indicated by for example, S.R.Sandler & W.Karo, Organic functionalgroup preparations, Vol.3, and Academic Press, for example, can be obtained by the reaction of a reaction with ketones, a hydroxylamine, or its salt or the oxime compound compounded by nitrosating "activity" methylene group with a nitrous acid or heavy alkyl nitrate, and desired acid halide.

[0113] At least one sort chosen from the group of the compound which generates an acid by the exposure of the activity beam of light or radiation expressed with the above-mentioned general formula (1), and the compound which generates an acid by the exposure of the activity beam of light or radiation expressed with above-mentioned general formula (2) – (4) is contained.

[0114] The compound which generates an acid by the exposure of the activity beam of light or radiation expressed with the above-mentioned general formula (1), The above-mentioned general formula (2) the amount of at least one sort used chosen from the group of the compound which generates an acid by the exposure of the activity beam of light or radiation expressed with – (4) By the mole ratio (at least one sort chosen from the group of the compound which generates an acid by the exposure of the activity beam of light or radiation expressed with the compound / above-mentioned general formula (2) – (4) which generates an acid by the exposure of the activity beam of light or radiation expressed with the above-mentioned general formula (1)) 95 / 5 – 20/80 -- desirable -- 95 / 5 – 40/60 -- it is 80 / 20 – 50/50 still more preferably. [usually,]

[0115] The addition of the compound which generates an acid by the exposure of the activity beam of light or radiation expressed with the above-mentioned general

formula (1) is 0.1 – 7 % of the weight usually 0.2 – 4 % of the weight still more preferably 0.2 to 5% of the weight preferably on the basis of the solid content in a constituent.

[0116] The above-mentioned general formula (2) At least one sort of additions chosen from the group of the compound which generates an acid by the exposure of the activity beam of light or radiation expressed with – (4) are 0.01 – 5 % of the weight usually 0.1 – 2 % of the weight still more preferably 0.05 to 3% of the weight preferably on the basis of the solid content in a constituent.

[0117] In this invention, other photo-oxide generating agents may be used together with the compound expressed with the above-mentioned general formula (1) – a general formula (4).

[0118] The addition (total amount) of a photo-oxide generating agent is usually used in 0.11 – 40% of the weight of the range on the basis of the solid content in a constituent, and is preferably used in 1 – 10% of the weight of the range still more preferably 0.2 to 20% of the weight. When there are few additions of a photo-oxide generating agent than 0.11 % of the weight, there is an inclination for sensibility to become low, and if there are more additions than 40 % of the weight, the light absorption of a resist will become high too much, and there are aggravation of a profile and an inclination for a process (especially BEKU) margin to become narrow.

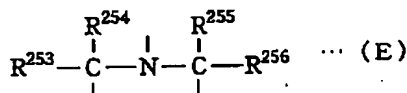
[0119] An organic base nature compound can be used for the constituent of this invention. Since the stability at the time of preservation improves further and the line width change by PED decreases further by this, it is desirable. The desirable organic base nature compound which can be used by this invention is a compound with basicity stronger than a phenol. A nitrogen-containing basicity compound is desirable especially. As desirable chemical environment, following (type A) – (E) structure can be mentioned.

[0120]

[Formula 37]



ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

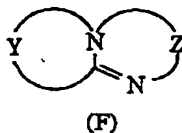


(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)

[0121] Furthermore, a desirable compound is a nitrogen-containing basicity compound which has two or more nitrogen atoms of different chemical environment in a nitrogen content ring compound (it is also called an annular amine compound) or a monad. As an annular amine compound, it is more desirable that it is polycyclic structure. As a desirable example of an annular amine compound, the compound expressed with the following general formula (F) is mentioned.

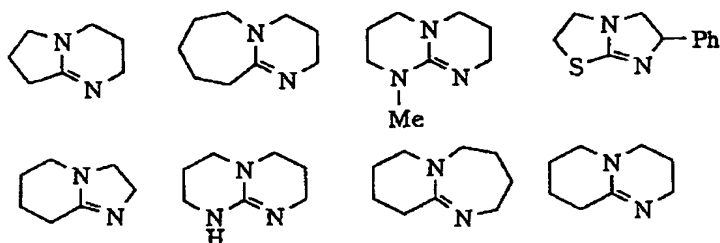
[0122]

[Formula 38]



[0123] Among a formula (F), respectively, independently, Y and Z may contain the hetero atom and express the straight chain which may be permuted, branching, and an annular alkylene group. Here, as a hetero atom, a nitrogen atom, a sulfur atom, and an

[Formula 39]



[0126] It is the compound which has especially a compound or alkylamino radical including both ring structures containing the amino group and nitrogen atom which are not permuted [a permutation or] preferably as a nitrogen-containing basicity compound which has two or more nitrogen atoms of different chemical environment in a monad. As a desirable example, the aminopyridine which is not permuted [the guanidine which is not permuted / a permutation or / a permutation, or], The amino pyrrolidine which is not permuted [the amino alkyl pyridine which is not permuted / a permutation or / a permutation, or], The pyrazole which is not permuted [in DAZORU which is not permuted / a permutation or /, a permutation or], The pyrimidine which is not permuted [the pyrazine which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or], The amino alkyl morpholine which is not permuted [the amino morpholine which is not permuted / the piperazine which is not permuted / the pyrazoline which is not permuted / the imidazoline which is not permuted / the pudding which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or] is mentioned. Desirable substituents are the amino group, an amino alkyl group, an alkylamino radical, an amino aryl group, an arylamino radical, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy radical, an aryl group, an aryloxy group, a nitro group, a hydroxyl group, and a cyano group.

[0127] As a desirable compound, especially Guanidine, 1, and 1-dimethyl guanidine, 1, 1, 3, and 3-tetramethyl guanidine, 2-aminopyridine, 3-aminopyridine, 4-aminopyridine, 2-dimethylamino pyridine, 4-dimethylaminopyridine, 2-diethylamino pyridine, 2-(aminomethyl) pyridine, 2-amino-3-methylpyridine, 2-amino-4-methylpyridine, 2-amino-5-methylpyridine, 2-amino-6-methylpyridine, 3-aminoethyl pyridine, 4-aminoethyl pyridine, 3-amino pyrrolidine, a piperazine, N-(2-aminoethyl) piperazine, N-(2-aminoethyl) piperidine, 4-amino - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-piperidino piperidine, a 2-imino piperidine, 1-(2-aminoethyl) pyrrolidine, A pyrazole, 3-amino-5-methyl pyrazole, 5 - Amino-3-methyl-1-p-tolyl pyrazole, Pyrazine, 2-(aminomethyl)-5-methyl pyrazine, a pyrimidine, 2, 4-diamino pyrimidine, 4, 6-dihydroxy pyrimidine, 2-pyrazoline, Although 3-pyrazoline, N-amino morpholine, N-(2-aminoethyl) morpholine, a trimethyl imidazole, a triphenyl imidazole, a methyl diphenyl imidazole, etc. are mentioned, it is not limited to this.

[0128] These nitrogen-containing basicity compounds are independent, or are used together two or more sorts. the amount of the nitrogen-containing basicity compound used -- the positive type photoresist constituent (except for solvent) 100 weight section -- receiving -- usually -- 0.001 - 10 weight section -- it is 0.01 - 5 weight section preferably. Under in the 0.001 weight section, when there is an inclination for the above-mentioned effectiveness not to be acquired and 10 weight sections are exceeded, there is an inclination for the development nature of the fall of sensibility or a non-exposed area to get worse.

[0129] The chemistry magnification mold positive type photoresist constituent of this invention can be made to contain the compound which has two or more phenol nature OH radicals which promote the solubility over a surfactant, a color, a pigment, a plasticizer, a photosensitizer, and a developer further if needed.

[0130] To the positive type photoresist constituent of this invention, it is desirable to contain a surfactant. Specifically The polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene stearylether, Polyoxyethylene alkyl ether, such as the polyoxyethylene cetyl ether and the polyoxyethylene oleyl ether Polyoxyethylene alkyl aryl ether, such as the polyoxyethylene octyl phenol ether and the polyoxyethylene nonyl phenol ether Polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymers Sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monostearate, Sorbitan fatty acid esters, such as sorbitan monooleate, sorbitan trioleate, and sorbitan tristearate Polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene sorbitan monopalmitate, Polyoxyethylenesorbitan monostearate, polyoxyethylene sorbitan trioleate, The Nonion system surfactants, such as polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, such as polyoxyethylene sorbitan

tristearate, EFUTOPPU EF301, EF303, and EF352 (new Akita formation Make), The megger fucks F171, F173, F176, F189, and R08 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make), Fluorochemical surfactants, such as Fluorad FC430 and FC431 (Sumitomo 3M make), the Asahi guard AG710, Sir chlorofluocarbon S-382, and SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106 (Asahi Glass Co., Ltd. make), Organosiloxane polymer KP341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make), an acrylic-acid system or methacrylic-acid system (**) polymerization poly flow No.75, No.95 (product made from Kyoeisha Fats-and-oils Chemical industry), Troysol S-366 (made in Troy Chemical), etc. can be mentioned. Also in these surfactants, a fluorine system or a silicon system surfactant is desirable in respect of spreading nature and development defective reduction.

[0131] The loadings of a surfactant are usually 0.01 % of the weight - 1 % of the weight preferably to the solid content of all the constituents in the constituent of this invention 0.01 % of the weight to 2% of the weight. these surfactants are one-sort independent -- it is -- it can use combining two or more sorts.

[0132] Furthermore, a spectral sensitization agent which is listed below can be added and sensibility can be given to i or g line for chemistry magnification mold POJIREJISUTO of this invention by making a long wavelength field carry out sensitization from far-ultraviolet [in which the photo-oxide generating agent to be used does not have absorption]. As a suitable spectral sensitization agent, specifically Benzophenone, p, and p'-tetramethyldiaminobenzophenone, A p and p'-tetraethyl ethylamino benzophenone, 2-chloro thioxan ton, An anthrone, a 9-ethoxy anthracene, an anthracene, a pyrene, perylene, Phenothiazin, benzyl, an acridine orange, a benzoflavin, SETOFURABIN-T, 9, 10-diphenyl anthracene, and 9-full -- me -- non An acetophenone, a phenanthrene, 2-nitro fluorene, 5-nitroacenaphthene, A benzoquinone, a 2-chloro-4-nitroaniline, N-acetyl-para nitroaniline, Para nitroaniline, an N-acetyl-4-nitro-1-naphthylamine, PIKURAMIDO, anthraquinone, 2-ethyl anthraquinone, 2-tert-butyl anthraquinone, 1, 2-bends Anthraquinone, the 3-methyl -1, 3-diaza -1, 9-bends anthrone, Although it is a dibenzal acetone, 1,2-naphthoquinone, 3, and 3'-carbonyl-screw (5, 7-dimethoxy carbonyl coumarin), coronene, etc., it is not limited to these.

[0133] As a compound which has two or more phenol nature OH radicals which promote the solubility over a developer A polyhydroxy compound is mentioned. Preferably to a polyhydroxy compound Phenols, resorcinol, phloroglucine, FUROROGURUSHIDO, 2 and 3, 4-trihydroxy benzophenone, 2, 3, 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone, alpha, alpha', alpha''-tris (4-hydroxyphenyl) - 1, 3, 5-triisopropyl benzene, There is a tris (4-hydroxyphenyl) methane, tris

(4-hydroxyphenyl) ethane, 1, and 1'-bis(4-hydroxyphenyl) cyclohexane.

[0134] The chemistry magnification mold positive type photoresist constituent of this invention As a solvent which can melt to the solvent which dissolves each above-mentioned component, can apply on a base material, and can be used Ethylene dichloride, a cyclohexanone, cyclopentanone, 2-heptanone, Gamma-butyrolactone, a methyl ethyl ketone, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, 2-methoxy ethyl acetate, Ethylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol monomethyl ether, Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, toluene, ethyl acetate, Methyl lactate, ethyl lactate, methoxy methyl propionate, ethoxy ethyl propionate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, pyruvic-acid propyl, N, and N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, N-methyl pyrrolidone, a tetrahydrofuran, etc. are desirable, and independent in these solvents -- or it is mixed and used.

[0135] The above-mentioned chemistry magnification mold positive type photoresist constituent can be exposed through a predetermined mask after spreading by the suitable methods of application, such as a spinner and a coating machine, on a substrate (example: silicon / diacid-ized silicon covering) which is used for manufacture of a precision integrated circuit device, and a good resist pattern can be obtained by developing negatives by performing BEKU.

[0136] As an alkali developer of the chemistry magnification mold positive type photoresist constituent of this invention For example, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a sodium carbonate, a sodium silicate, Inorganic alkali, such as sodium phosphate, a meta-sodium silicate, and aqueous ammonia Primary amine, such as ethylamine and n propylamine, diethylamine, Tertiary amine, such as the 2nd amines, such as G n butylamine, triethylamine, and methyl diethylamine Alcoholic amines, such as dimethylethanolamine and triethanolamine, Amides, such as a formamide and an acetamide, tetramethylammonium hydroxide, TORIMECHIRU (2-hydroxyethyl) ammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, Tributyl methylammonium hydroxide, tetra-ethanol ammonium hydroxide, Methyl triethanol ammonium hydroxide, BENJIRUMECHIRUJI ethanol ammonium hydroxide, BENJIRUJI methylethanol ammonium hydroxide, benzyl triethanol ammonium hydroxide, There is a water solution (usually 0.1 - 10 % of the weight) of alkali, such as annular amines, such as quarternary ammonium salt, such as tetrapropylammonium hydroxide and tetrabutylammonium hydroxide, a pyrrole, and a piperidine, etc.

[0137]

[Example] Hereafter, although this invention explains still more concretely, this invention is not limited to these.

[0138] The synthetic example 1 [the synthetic example of resin]

Composition of resin is compoundable even if it uses any of the approach using vinyl ether, and the acetal exchange buffering method using alcohol and alkyl vinyl ether about acetalization. Moreover, since it compounds efficiently and stably, a dehydration azeotropy method as shown below can use preferably. However, these synthesis methods are examples and are not limited to these.

[0139] (1) VP8000 (1800g) by synthetic Nippon Soda and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA) of resin 1 (8200g) were dissolved in the flask, vacuum distillation was performed, and azeotropy distilling off of water and the PGMEA was carried out. After water checked having become sufficiently low, the solution which added pyridinium p-toluene sulfonate (9.0g) to cyclohexane ethanol (576.2g), and dissolved in it was added to reaction mixture, and t-butyl vinyl ether (450.2g) was further agitated at addition and a room temperature for 5 hours. After adding and separating liquids to reaction mixture and rinsing further water (3.6l.) and ethyl acetate (7.2l.) to it, PGMEA for ethyl acetate, water, and azeotropy was distilled off by reduced pressure distilling off, and the alkali fusibility resin (resin 1) (30-% of the weight PGMEA solution) which has a substituent concerning this invention was obtained. Moreover, Mw of the polymer obtained by GPC measurement of polystyrene criteria was 11000, and Mw/Mn was 1.10.

[0140] (2) VP15000 (100g) by synthetic Nippon Soda and PGMEA (400g) of resin 2 were dissolved in the flask, vacuum distillation was performed, and azeotropy distilling off of water and the PGMEA was carried out. After water checked having become sufficiently low, ethyl vinyl ether (25.0g) and p-toluenesulfonic acid (0.02g) were agitated at addition and a room temperature for 1 hour. Triethylamine (0.03g) is added to reaction mixture, the reaction was stopped, after adding and separating liquids and rinsing further water (400ml) and ethyl acetate (800ml), PGMEA for ethyl acetate, water, and azeotropy was distilled off by reduced pressure distilling off, and the alkali fusibility resin (resin 2) (30-% of the weight PGMEA solution) which has a substituent concerning this invention was obtained. Moreover, Mw of the polymer obtained by GPC measurement of polystyrene criteria was 18000, and Mw/Mn was 1.12.

[0141] (3) synthetic Pori (p-hydroxystyrene) 16.2g of resin 3, and chlorination is PIROPIRU -- acetone 100ml -- it dissolved in inside, triethylamine 1.8g was added to reaction mixture, and it stirred at 50-55 degrees C for 5 hours. The reaction solution was moved to 1000ml water, and the decantation removed the upper layer. The obtained viscous resin matter was dissolved in the 75ml acetone, and the solution was moved into 500ml of water. The precipitating rubber-like resin was dried under

reduced pressure, and Pori (p-hydroxystyrene / p-isopropoxy styrene) 15.4g was obtained as a white powder object. The obtained ratio of p-hydroxystyrene structural unit of a polymer and p-isopropoxy styrene structural unit was 90:10 by $^1\text{H-NMR}$. Moreover, the weight average molecular weight M_w of the polymer obtained by GPC measurement of polystyrene criteria was 15500, and molecular-weight-distribution M_w/M_n was 1.12. Pori (p-hydroxystyrene / p-isopropoxy styrene) 15.0g and the above-mentioned ethyl-vinyl-ether 3.0g were dissolved in 150ml of ethyl acetate, the p-toluenesulfonic acid of the amount of catalysts was added in it, it stirred at the room temperature after that for 6 hours, and the reaction was advanced. The synthetic product was neutralized and condensed by triethylamine after the reaction. In order to dissolve in a 100ml acetone and to settle the viscous oily residue further, it moved to underwater [3000ml]. Reduced pressure drying of the settled polymer was filtered, rinsed and carried out, and Pori (p-1 - ethoxy ethoxy styrene / p-hydroxystyrene / p-isopropoxy styrene) 16.2g was obtained as a white powder object. The ratio of the p-1-ethoxy ethoxy styrene structural unit of the obtained polymer, p-hydroxystyrene structural unit, and p-isopropoxy styrene structural unit was 30:60:10 by $^1\text{H-NMR}$. Moreover, M_w of the polymer obtained by GPC measurement of polystyrene criteria was 18000, and M_w/M_n was 1.12.

[0142] (4) Composition of resin 4 [composition of synthetic example 4-1 vinyl ether] Ethyl vinyl ether was mixed in cyclohexyl ethyl alcohol, mercury acetate was added there, and it stirred at the room temperature for 12 hours. After extracting and rinsing with ethyl acetate and water, the cyclohexyl ethyl vinyl ether (X-1) which is the specified substance was obtained by vacuum distillation.

[Synthetic example 4-2] It was based on the conventional method, and it dehydrated and p-tert-butoxy styrene monomer 39.6g (0.225 mols) and t-Bu styrene monomer 4g (0.025 mols) which carried out distillation purification were dissolved in tetrahydrofuran 100ml. The polymerization reaction was performed by adding azobisisobutyronitril (azobisuisobutironitoriru) 0.033g 3 times every 2.5 hours at 80 degrees C under a nitrogen air current and stirring, and finally continuing stirring for further 5 hours. Reaction mixture was supplied to hexane 1200ml, and white resin was deposited. It dissolved in tetrahydrofuran 150ml after drying the obtained resin. After adding 4-N hydrochloric acid to this and making it hydrolyze by carrying out heating reflux for 6 hours, it reprecipitates to the ultrapure water of 5L, and this resin was carried out the ** exception, and was rinsed and dried. Furthermore, it dissolved in tetrahydrofuran 200ml, and dropping and reprecipitation were performed, stirring violently in the ultrapure water of 5L. This reprecipitation actuation was repeated 3

times. 120 degrees C of obtained resin were dried in the vacuum desiccator for 12 hours, and Pori (p-hydroxystyrene / t-butyl styrene) copolymer alkali fusibility resin R-2 was obtained. The weight average molecular weight of the obtained resin was 9600.

[The synthetic example 4-3]

Alkali fusibility resin R-2 obtained in the synthetic example 4-2 20g Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA) 80ml was dissolved in the flask, vacuum distillation was performed, and azeotropy distilling off of water and the PGMEA was carried out. After water checked having become sufficiently low, 5.0g and 35mg of p-toluenesulfonic acid were added, the vinyl ether X-1 obtained in the synthetic example 4-1 was stirred at the room temperature for 1 hour, triethylamine was added, and the reaction was ended. The alkali fusibility resin (resin 4) which has a substituent concerning this invention which distills off PGMEA for ethyl acetate, water, and azeotropy by reduced pressure distilling off to reaction mixture, and relates ethyl acetate to this invention at it after rinsing further, addition and was obtained. The weight average molecular weight of the obtained resin was 11000.

[0143] (5) The 60-mol % acrylic-acid-t-Bu copolymerization resin (P-hydroxystyrene / 40-mol %) made from synthetic Triquest of resin 5 was used. Weight average molecular weight was 8500.

[0144] (6) It was based on the synthetic (synthetic example 6-1) conventional method of resin 6, and it dehydrated and p-acetoxy styrene monomer 51.9g (0.32 mols) which carried out distillation purification, and methacrylic-acid 1-adamantane-1-IRU-1-methylethyl 14.82g (0.0565 mols) were dissolved in the tetrahydrofuran at 150mL(s). The polymerization reaction was performed by adding azobisisobutyronitril (azobisuisobutironitoriru) 1g 3 times every 2.5 hours at 80 degrees C under a nitrogen air current and stirring, and finally continuing stirring for further 5 hours. Reaction mixture was supplied to hexane 1500mL, and white resin was deposited. It dissolved in tetrahydrofuran 200mL after drying the obtained resin. After adding 4-N hydrochloric acid to this and making it hydrolyze by carrying out heating reflux for 6 hours, it reprecipitated to the ultrapure water of 5L, and - rinsing classified by ** and desiccation of this resin were done. Furthermore, it dissolved in tetrahydrofuran 200mL, and the actuation dropped and reprecipitated was repeated 3 times, stirring violently in the ultrapure water of 5L. 120 degrees C of obtained resin were dried in the vacuum desiccator for 12 hours, and hydroxystyrene / methacrylic-acid 1-adamantane-1-IRU-1-methylethyl copolymerization resin R-6 was obtained. When the copolymerization ratio was checked by 13 C-NMR, it was

14/86.

(Synthetic example 6-2) Resin R-6 obtained in the synthetic example 6-1 20g was dissolved in PGMEA (80g) in the flask, vacuum distillation was performed, and azeotropy distilling off of water and the PGMEA was carried out. After water checked having become sufficiently low, ethyl vinyl ether (2.5g) and p-toluenesulfonic acid (0.002g) were stirred at addition and a room temperature for 1 hour. Triethylamine (0.003g) is added to reaction mixture, the reaction was stopped, after adding and separating liquids and rinsing further water 80mL and ethyl-acetate 200mL, ethyl acetate, water, and PGMEA were distilled off by reduced pressure distilling off, and the resin (resin 6) (30-% of the weight PGMEA solution) which has a substituent in connection with this invention was obtained. When the amount of installation of an ethyl acetal radical was checked by $^1\text{H-NMR}$, 15% of the hydroxyl group of hydroxystyrene was protected. Moreover, the weight average molecular weight (M_w) of the polymer obtained by GPC measurement of polystyrene criteria was 9800, and degree of dispersion was 1.82.

[0145] (7) Polyhydroxy styrene (VP8000) by synthetic (synthetic example 7-1) Nippon Soda Co., Ltd. 20g of resin 7 was dissolved in (80g) in the flask at propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA), vacuum distillation was performed, and azeotropy distilling off of water and the PGMEA was carried out. After water checked having become sufficiently low, ethyl vinyl ether (2.5g) and p-toluenesulfonic acid (0.002g) were stirred at addition and a room temperature for 1 hour. Triethylamine (0.003g) is added to reaction mixture, the reaction was stopped, after adding and separating liquids and rinsing further water 80mL and ethyl-acetate 200mL, by reduced pressure distilling off, ethyl acetate, water, and PGMEA were distilled off and resin R-7 (30-% of the weight PGMEA solution) was obtained. When the amount of installation of an ethyl acetal radical was checked by $^1\text{H-NMR}$, 20% of the hydroxyl group of hydroxystyrene was protected.

(Synthetic example 7-2) Ethyl vinyl ether was mixed to 1-adamantyl-1-methylethanol, mercury acetate was added there, and it stirred at the room temperature for 12 hours. After extracting and rinsing with ethyl acetate and water, 1-adamantyl-1-methylethyl ethyl vinyl ether (X-2) was obtained by reduced pressure distilling off.

(Synthetic example 7-3) Resin R-7 obtained in the synthetic example 7-1 20g was dissolved in (80g) in the flask at propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA), vacuum distillation was performed, and azeotropy distilling off of water and the PGMEA was carried out. After water checked having become sufficiently low, the

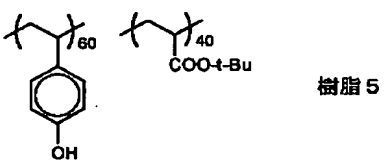
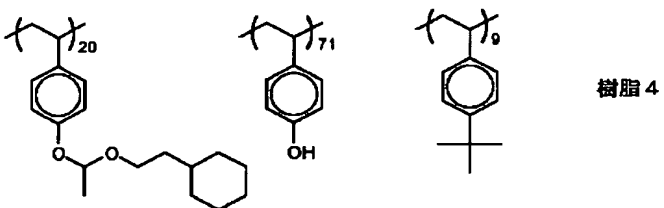
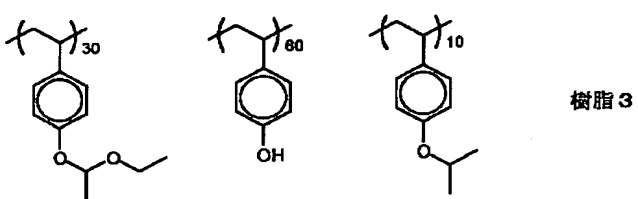
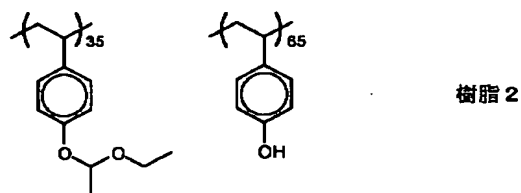
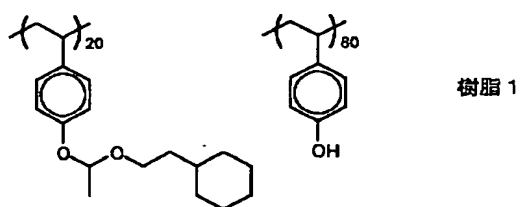
vinyl ether X-2 (4.0g) and p-toluenesulfonic acid (0.0025g) which were obtained in the synthetic example 7-2 were agitated at addition and a room temperature for 1 hour. Triethylamine (0.006g) is added to reaction mixture, the reaction was stopped, after adding and separating liquids and rinsing further water 80mL and ethyl-acetate 200mL, ethyl acetate, water, and PGMEA were distilled off by reduced pressure distilling off, and the resin (resin 7) which has a substituent in connection with this invention was obtained. Moreover, the weight average molecular weight (Mw) of the polymer obtained by GPC measurement of polystyrene criteria was 10200, and degree of dispersion was 1.12.

[0146] (8) Instead of using the resin R-7 obtained in the example 7-1 of synthetic composition of resin 8, the polyhydroxy styrene (VP8000) by Nippon Soda Co., Ltd. was used, and also resin 8 was compounded by the synthetic example 7-2 and the approach of 7-3.

[0147] The structure of the above-mentioned resin 1-8 is shown below. In addition, the mole ratio has shown the ratio of the repeat unit in the resin shown below.

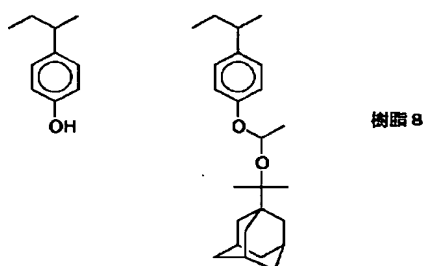
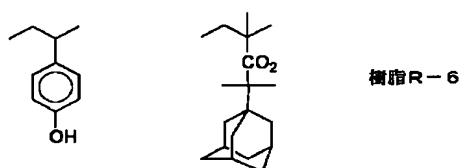
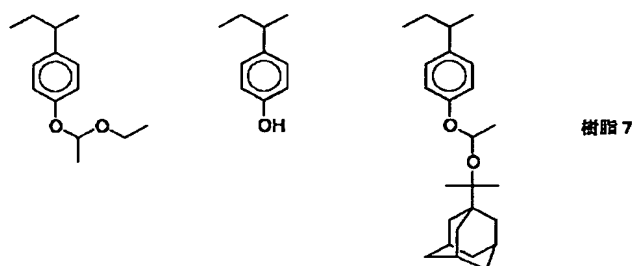
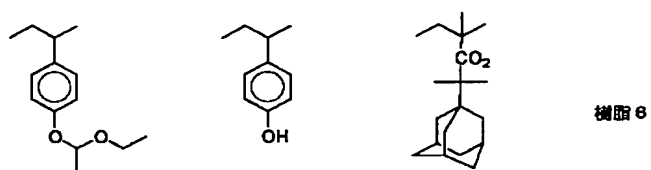
[0148]

[Formula 40]



[0149]

[Formula 41]



[0150] The synthetic example 2 [the synthetic example of a photo-oxide generating agent]

(1) (composition of PAG1)

PAG1 used the compound of a publication for the example 86 of JP,2000-314956,A.

(2) (composition of PAG2)

PAG2 used the compound of a publication for Example 9 of the ** table No. 517067 [2000 to].

[0151] (3) (composition of triphenylsulfonium acetate (onium salt 1))

Triphenylsulfonium iodide 20g was dissolved in methanol 500ml, (silver-oxide I) 12.5g was added to this, and it stirred at the room temperature for 4 hours. After filtering reaction mixture and removing a silver compound, 4.0g of acetic acids was added to the filtrate. When the solution was condensed and the obtained oily matter was

washed twice by diisopropyl ether 300ml, the 11.2g of the above-mentioned specified substance was obtained.

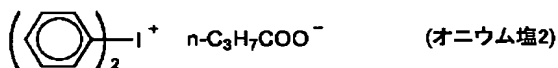
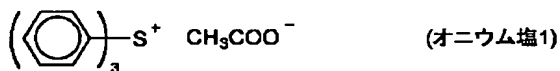
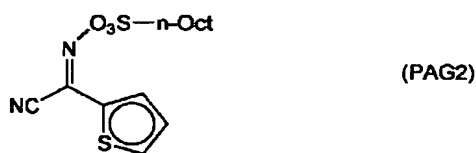
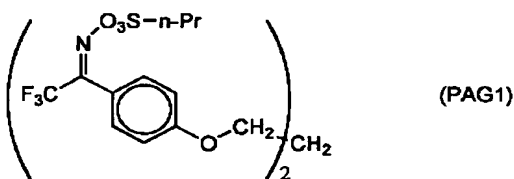
[0152] (4) (composition of diphenyliodonium n-butyrate (onium salt 2))

(Diphenyliodonium) Iodide 50g was dissolved in 2l. of methanols, (silver-oxide I) 22g was added to this, and it stirred at the room temperature for 4 hours. After filtering reaction mixture and removing a silver compound, 7.5g of n-butyric acid was added to the filtrate. When the solution was condensed and the obtained solid-state was washed by diisopropyl ether 300ml, 32g of specified substance was obtained.

[0153] Above-mentioned PAG 1-2 and the structure of onium salt 1-2 are shown below.

[0154]

[Formula 42]



[0155] By the weight ratio given [each component indicated to one to examples 1-12 and example of comparison 4 table 1] in Table 1, it dissolved with the PGMEA solvent so that an AUW ratio might become 16%, and it filtered by the 0.1-micrometer microfilter, and the positive type photoresist was prepared. Organic [by the Nissan chemistry company / BARC] (DUV42) was applied on the silicon wafer which carried out 110nm paint film formation using the spin coater (Tokyo Electron Mark8), the obtained resist liquid was dried for 90 seconds at 120 degrees C, and the

0.6-micrometer resist film was formed. said resist film -- a mask -- minding -- the product made from canon -- pattern (wavelength [of 248nm], NA 0.60, 1 / 2 zona-orbicularis lighting) exposure was performed with the KrF excimer laser light using FPA-3000EX5. Heat-treatment was performed for 90 seconds at 110 degrees C after exposure, 2.38% of the weight of the TMAH water solution development and performed spin desiccation after the rinse continuously, and the resist pattern was obtained.

[0156] (The evaluation approach of the Rhine edge roughness) The dimension of a mask size 1.0micrometer [of the Duty ratio 1:1] Rhine and a tooth space made 3 times of the standard deviation of the value which measured the length of 50 line breadth of a 0.18-micrometer isolated line by length measurement SEM:S -8840 by Hitachi, Ltd. the Rhine edge roughness in the light exposure used as 0.20 micrometers.

[0157] In the light exposure from which the mask size 1.0micrometer [of the Duty ratio 1:1] Rhine dimension is set to 0.20 micrometers (The evaluation approach of PED stability) The Rhine dimension on the wafer which carried out PEB processing promptly after exposure (CD (0h)), The length of the Rhine dimension CD on the wafer which carried out PEB processing of 2 hours after (2h) was measured by length measurement SEM:S -8840 by Hitachi, Ltd., and $|CD(2h) - CD(0h)| / CD(0h)$ was made into the index of PED stability. These results are shown in the following table 1.

[0158]

[Table 1]

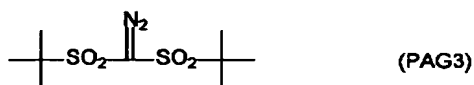
表1

実施例	樹脂	式(1)で表される光酸発生剤	オニウム化合物	ラインエッジラフネス (nm)	PED安定性 $\Delta CD(2h-0h)/CD0h$
1	樹脂1 96.8重量部	PAG1 1.0重量部	オニウム塩1 1.0重量部	4.5	0.01
2	樹脂2 96.8重量部	PAG1 1.0重量部	オニウム塩1 1.2重量部	4.2	0.02
3	樹脂2/樹脂3 50/50 92.8重量部	PAG1 1.5重量部	オニウム塩1 0.5重量部	5.2	0.04
4	樹脂2/樹脂4 60/40 95.8重量部	PAG1 1.5重量部	オニウム塩1 1.0重量部	3.6	0.02
5	樹脂2/樹脂4 50/50 95.8重量部	PAG2 0.5重量部	オニウム塩2 0.5重量部	3.9	0.04
6	樹脂2/樹脂4 60/40 95.8重量部	PAG1/PAG3 0.5/4.0重量部	オニウム塩1 1.0重量部	3.8	0.02
7	樹脂3 96.8重量部	PAG1 1.0重量部	オニウム塩1 1.5重量部	4.3	0.03
8	樹脂3/樹脂4 70/30 96.8重量部	PAG1 1.8重量部	オニウム塩1 1.0重量部	3.4	0.06
9	樹脂3/樹脂4 60/40 96.8重量部	PAG2 2.0重量部	オニウム塩2 2.0重量部	3.6	0.02
10	樹脂3/樹脂4 60/40 96.8重量部	PAG1/PAG3 0.3/4.0重量部	オニウム塩1 0.5重量部	3.4	0.03
11	樹脂4 95.8重量部	PAG1 1.5重量部	オニウム塩1 1.0重量部	4.8	0.05
12	樹脂5 95.8重量部	PAG2 3.5重量部	オニウム塩2 3.0重量部	4.9	0.05
比較例 1	樹脂2 96.8重量部	PAG1 1.0重量部		11.2	0.05
比較例 2	樹脂2/樹脂4 60/40 95.8重量部	PAG1/PAG3 0.5/4.0重量部		8.4	0.06
比較例 3	樹脂3 96.8重量部	PAG1 1.0重量部		9.2	0.05
比較例 4	樹脂5 95.8重量部	PAG2 3.5重量部		10.0	0.15

[0159] The structure of PAG3 used in Table 1 is shown below.

[0160]

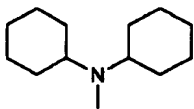
[Formula 43]



[0161] In addition, 0.1 weight section use of the following compound (a) was carried out as an additive at all the resists of examples 1-12 and the examples 1-4 of a comparison.

[0162]

[Formula 44]



[0163] As shown in the above-mentioned table 1, it turns out that the constituent of this invention is excellent in the Rhine edge roughness and PED stability compared with the example of a comparison.

[0164] By the weight ratio given [each component indicated to examples 13-19, example 1 and 2 of reference, and example of comparison 5 table 2] in Table 2, it dissolved with the PGMEA solvent so that an AUW ratio might become 16%, and it filtered by the 0.1-micrometer microfilter, and the positive type photoresist was prepared. Each component in Table 2 is the same as that of the thing in Table 1. In addition, about the example 19 and the example 5 of a comparison, 0.1 weight section use of the above-mentioned compound (a) was carried out as an additive.

[0165] Organic [by the Nissan chemistry company / BARC] (DUV42) was applied on the silicon wafer which carried out 110nm paint film formation using the spin coater (Tokyo Electron Mark8), the obtained resist liquid was dried for 90 seconds at 120 degrees C, and the 0.6-micrometer resist film was formed. said resist film -- a mask -- minding -- the product made from canon -- pattern (wavelength [of 248nm], NA 0.60, 1 / 2 zona-orbicularis lighting) exposure was performed with the KrF excimer laser light using FPA-3000EX5. Heat-treatment was performed for 90 seconds at 110 degrees C after exposure, 2.38% of the weight of the TMAH water solution development and performed spin desiccation after the rinse continuously, and the resist pattern was obtained.

[0166] (The evaluation approach of the Rhine edge roughness and PED stability) It carried out by the approach same in a previous example and the previous example of a comparison.

(The evaluation approach of sensibility)

The dimension of a mask size 1.0micrometer [of the Duty ratio 1:1] Rhine and a tooth space made sensibility light exposure used as 0.20 micrometers. A result is shown in Table 2.

[0167]

[Table 2]

表 2

	樹脂 (重量部)	式(1)で表 わされる 光酸発生 剤 (重量部)	オニウム 化合物 (重量部)	感度 (mJ/cm ²)	ラインエッジ ラフネス (nm)	PED 安定性
実施例 13	樹脂 6 (96.5)	PAG1 (3.0)	化合物 1 (0.5)	22	4.9	0.01
実施例 14	樹脂 6 (94.8)	PAG2 (4.5)	化合物 1 (1.2)	22	4.9	0.02
実施例 15	樹脂 6 (94.8)	PAG1 (4.5)	化合物 2 (0.7)	15	5.1	0
実施例 16	樹脂 7 (97.0)	PAG1 (2.5)	化合物 1 (0.5)	24	4.5	0.02
実施例 17	樹脂 7 (95.5)	PAG2 (3.5)	化合物 1 (1.0)	24	3.8	0.01
実施例 18	樹脂 7 (95.9)	PAG2 (3.5)	化合物 2 (0.6)	20	3.8	0.02
実施例 19	樹脂 7 (94.9)	PAG1 (4.5)	化合物 1 (0.5)	26	4.5	0
参考例 1	樹脂 R-8 (96.5)	PAG1 (3.0)	化合物 1 (0.5)	38	5.2	0.01
参考例 2	樹脂 8 (97.0)	PAG1 (2.5)	化合物 1 (0.5)	32	5.4	0.02
比較例 5	樹脂 6 (96.9)	PAG1 (3.0)		25	9.2	0.15

[0168] It turns out that the resist constituent containing the resin with the repeat unit which has the radical expressed with the repeat unit which has the radical expressed with a general formula (X) as resin (a) from the result of Table 2 and the repeat unit which has the radical expressed with a general formula (Y1), and a general formula (Y2) which has either at least is excellent also in sensibility with the Rhine edge roughness and PED stability.

[0169]

[Effect of the Invention] According to this invention, the Rhine edge roughness, the chemistry magnification mold positive type photoresist constituent excellent in PED stability, and the chemistry magnification mold positive type photoresist constituent that was further excellent also in sensibility are offered.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-307840
(P2003-307840A)

(43) 公開日 平成15年10月31日 (2003. 10. 31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A 2 H 0 2 5
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2003-35222 (P2003-35222)
(22) 出願日 平成15年 2 月13日 (2003. 2. 13)
(31) 優先権主張番号 特願2002-35817 (P2002-35817)
(32) 優先日 平成14年 2 月13日 (2002. 2. 13)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72) 発明者 百田 淳
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内
(72) 発明者 河辺 保雅
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内
(74) 代理人 100105647
弁理士 小栗 昌平 (外 4 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【要約】

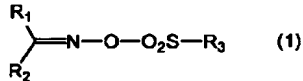
【課題】 ラインエッジラフネス及び P E D 安定性に優れたポジ型フォトレジスト組成物、更には感度にも優れたポジ型フォトレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (a) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、及び、(b) 特定のオキシムスルホネート構造を有する活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物及び特定のオニウム塩構造を有する活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【特許請求の範囲】

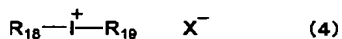
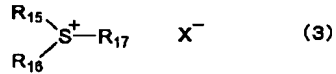
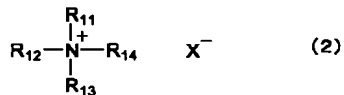
【請求項 1】 (a) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、(b) 下記一般式 (1) で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、下記一般式 (2) ~ (4) で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の群から選択される少なくとも 1 種を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【化 1】



一般式 (1) 中、 R_1 及び R_2 は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基又はシアノ基を表す。 R_1 と R_2 は結合して環を形成してもよい。 R_3 はアルキル基又はアリール基を表す。また、 R_1 と R_2 は、単結合又は連結基を介して、一般式 (1) で表される別の化合物の R_1 または R_2 と結合されていてもよい。

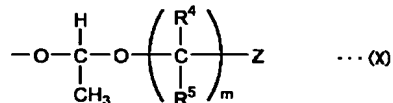
【化 2】



一般式 (2) ~ (4) 中、 R_{11} ~ R_{19} は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基又はアリール基を表す。 X^- は水酸陰イオン、または分子量 100 以下のカルボン酸の陰イオンを表す。

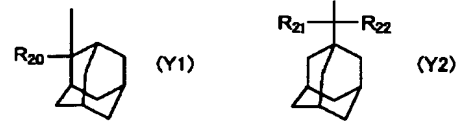
【請求項 2】 樹脂 (a) が一般式 (X) で表される基を有する繰り返し単位、及び、一般式 (Y1) で表される基を有する繰り返し単位と一般式 (Y2) で表される基を有する繰り返し単位との少なくともいずれかを有する樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【化 3】



一般式 (X) 中、 R^4 及び R^5 は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 Z はアルキル基を表す。 m は 1 ~ 20 の整数を表す。

【化 4】



一般式 (Y1) において、 R_{20} はアルキル基を表す。一般式 (Y2) において、 R_{21} 及び R_{22} は、各々独立に、アルキル基を表す。

【発明の詳細な説明】

10 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体集積回路素子、集積回路製造用マスク、プリント配線板、液晶パネル等の製造に用いるポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポジ型フォトレジスト組成物として、特許文献 1 (米国特許第 4,491,628 号)、特許文献 2 (欧州特許第 29,139 号) 等に記載されている化学増幅系レジスト組成物がある。化学増幅型ポジレジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0003】 上記化学増幅型ポジレジスト組成物は、アルカリ可溶性樹脂、放射線露光によつて酸を発生する化合物 (光酸発生剤)、及び酸分解性基を有するアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る 3 成分系と、酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる 2 成分系、更に酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂、酸分解性基を有する低分子溶解阻止化合物、及び光酸発生剤から成るハイブリット系に大別できる。

【0004】 上記のような化学増幅型ポジ型レジスト組成物において使用する酸の作用により分解して、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂 (酸分解性樹脂) を 2 種以上混合して性能改良をする技術は種々知られている。更に、特許文献 3 (欧州特許出願公開第 1024406 号) には、酸分解性樹脂と光酸発生剤 2 種以上を混合して性能改良する技術について記載されている。また、特許文献 4 (特開 2001-166478 号) は、PED 安定性、定在波の問題を解消すべく、側鎖に酸脱離性の脂環アルキル基を有する繰り返し単位とポリヒドロキシシチレン繰り返し単位を含有する樹脂の使用を提案している。

【0005】 しかしながら、パターン微細化に伴う、ラインエッジラフネス、及び PED 安定性の改良による寸法変動の抑制が望まれていた。ここで、エッジラフネスとは、レジストのパターンと基板界面のエッジがレジストの特性に起因して、ライン方向と垂直な方向に不規則

に変動するために、パターンを真上から見たときにエッジが凹凸に見えることを言う。この凹凸がレジストをマスクとするエッチング工程により転写され、電気特性を劣化させるため、歩留りを低下させる。特に、0.25 μm 以下の超微細領域ではエッジラフネスは極めて重要な改良課題となっている。また、PED (Post Exposure Delay) 安定性とは、露光後に加熱操作を行なうまでの間、露光装置内、若しくは塗布装置内で放置した場合の塗膜安定性である。

【0006】

【特許文献1】米国特許第4491628号明細書

【特許文献2】欧州特許第29139号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第1024406号明細書

【特許文献4】特開2001-166478号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ラインエッジラフネス及びPED安定性に優れた化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物、更には感度にも優れた化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

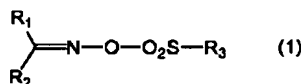
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、かかる現状に鑑み、鋭意検討した結果、酸分解性樹脂と2種以上の光酸発生剤を含有するポジ型フォトレジスト組成物を用いることで、上記目的が達成され、本発明を完成するに至った。即ち、本発明に係るポジ型フォトレジスト組成物は下記構成である。

【0009】(1) (a) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、(b) 下記一般式(1)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、下記一般式(2)～(4)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の群から選択される少なくとも1種を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【0010】

【化5】



【0011】一般式(1)中、 R_1 及び R_2 は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基又はシアノ基を表す。 R_1 と R_2 は結合して環を形成してもよい。 R_3 はアルキル基又はアリール基を表す。また、 R_1 と R_2 は、単結合又は連結基を介して、一般式(1)で表される別の化合物の R_1 または R_2 と結合されていても良い。

【0012】

【化6】

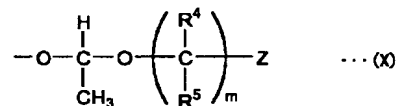
10

【0013】一般式(2)～(4)中、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{19}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基又はアリール基を表す。 X^- は水酸陰イオン、または分子量100以下のカルボン酸の陰イオンを表す。

【0014】(2)樹脂(a)が一般式(X)で表される基を有する繰り返し単位、及び、一般式(Y1)で表される基を有する繰り返し単位と一般式(Y2)で表される基を有する繰り返し単位との少なくともいずれかを有する樹脂であることを特徴とする上記(1)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0015】

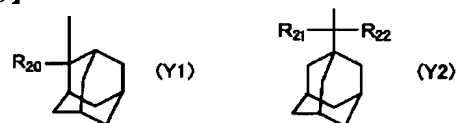
【化7】



【0016】一般式(X)中、 R^4 及び R^5 は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 Z はアルキル基を表す。 m は1～20の整数を表す。

【0017】

【化8】



【0018】一般式(Y1)において、 R_{20} はアルキル基を表す。一般式(Y2)において、 R_{21} 及び R_{22} は、各々独立に、アルキル基を表す。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

40

【0020】(a) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(樹脂(a))

【0021】本発明における酸の作用により分解する基(酸分解性基ともいう)を有する樹脂は、モノマーを重合して得られる、分子量分布を有する化合物に、酸分解性基を導入した構造を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる化合物のことである。

【0022】酸分解性基を有する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸分解性基を有する樹脂である。この内、酸分解性基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

50

5

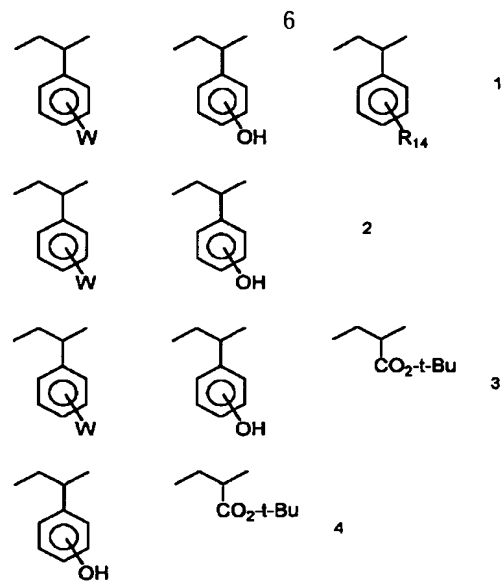
【0023】次に、酸分解性基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に—OHもしくは—COOH、好ましくは—R⁰—COOHもしくは—Ar—OH基を有するアルカリ可溶性樹脂である。ここで、—R⁰—は置換基を有してもよい2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素を表し、—Ar—は単環もしくは多環の置換基を有してもよい2価以上の芳香族基を表す。

【0024】本発明において好ましい母体樹脂としては、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂である。本発明に用いられるフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂は、o-、m-又はp-ヒドロキシスチレン（これらを総称してヒドロキシスチレンと言う）、あるいはo-、m-又はp-ヒドロキシ- α -メチルスチレン（これらを総称してヒドロキシ- α -メチルスチレンと言う）に相当する繰り返し単位を少なくとも30モル%、好ましくは50モル%以上含有する共重合体又はそのホモポリマー、あるいは該単位のベンゼン核が部分的に水素添加された樹脂であることが好ましく、p-ヒドロキシスチレンホモポリマーがより好ましい。上記共重合体を共重合により調製するためのヒドロキシスチレン及びヒドロキシ- α -メチルスチレン以外のモノマーとしては、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、スチレン、 α -メチルスチレン、アセトキシスチレン、アルコキシスチレン類、アルキルスチレン類が好ましく、スチレン、アセトキシスチレン、t-ブチルスチレンがより好ましい。

【0025】本発明において、樹脂(a)としては、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂であれば、何れでもよいが、例えば下記に示されるようなものが挙げられる。

【0026】

【化9】

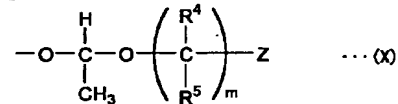


【0027】上記式中、Wは酸分解性基を表す。R¹⁴は酸安定基を表す。

【0028】Wの酸分解性基としては、下記一般式(X)で表される基、下記一般式(X1)で表される基、下記一般式(X2)で表される基、下記一般式(X3)で表される基等が挙げられるが、下記一般式(X)で示される基が好ましい。

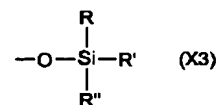
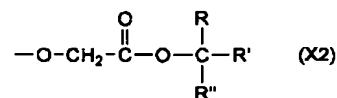
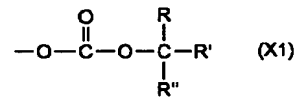
【0029】

【化10】



【0030】

【化11】



【0031】一般式(X)中、R₄及びR₅は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。Zはアルキル基を表す。mは1～20の整数を表す。

【0032】一般式(X1)～(X3)におけるR、R'及びR''は、同一でも異なってもよく、アルキル基であり、置換基を有していてもよい。また、R'とR''は互いに結合して、環（例えば3～12員環）を形

成していてもよい。

【0033】 R_1 及び R_2 としてのアルキル基としては、直鎖、分岐又は環状のいずれでもよく、また、置換基を有していてもよい。直鎖アルキル基としては、好ましくは炭素数1～30、さらに好ましくは1～20であり、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デカニル基等が挙げられる。分岐アルキル基としては、好ましくは炭素数1～30、さらに好ましくは1～20であり、例えば、 i -プロピル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基、 i -ペンチル基、 t -ペンチル基、 i -ヘキシル基、 t -ヘキシル基、 i -ヘプチル基、 t -ヘプチル基、 i -オクチル基、 t -オクチル基、 i -ノニル基、 t -デカノイル基等が挙げられる。環状アルキル基としては、好ましくは炭素数3～30、さらに好ましくは3～20であり、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、テトラシクロドデカニル基等が挙げられる。

【0034】一般式(X)におけるZとしてのアルキル基としては、直鎖、分岐又は環状のいずれでもよく、また、置換基を有していてもよい。

【0035】直鎖又は分岐アルキル基としては、好ましくは、炭素数1～10であり、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 i -ペンチル基、 t -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 i -ヘキシル基、 t -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 i -ヘプチル基、 t -ヘプチル基、 n -オクチル基、 i -オクチル基、 t -オクチル基、 n -ノニル基、 i -ノニル基、 t -ノニル基、 n -デカニル基、 i -デカニル基、 t -デカニル基等を挙げることができる。環状アルキル基としては、好ましくは、炭素数3～8であり、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。

【0036】一般式(X1)～(X3)における R 、 R' 及び R'' としてのアルキル基は、好ましくは炭素数1～12であり、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 i -ペンチル基、

t -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 i -ヘキシル基、 t -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 i -ヘプチル基、 t -ヘプチル基、 n -オクチル基、 i -オクチル基、 t -オクチル基、 n -ノニル基、 i -ノニル基、 t -ノニル基、 n -デカニル基、 i -デカニル基、 t -デカニル基等を挙げることができる。

【0037】また、上記各基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、上記のシクロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、 n -ブトキシ基、イソブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 t -ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。これらの置換基は更に置換基を有していてもよい。

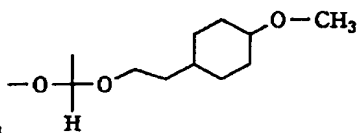
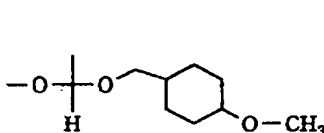
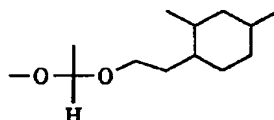
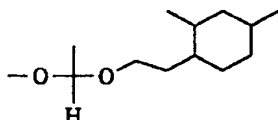
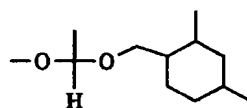
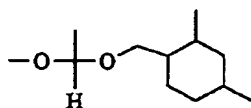
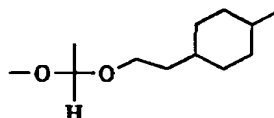
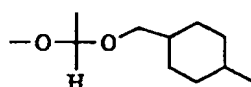
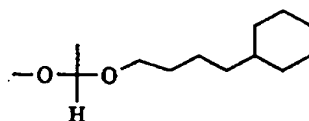
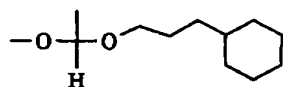
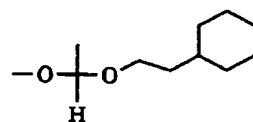
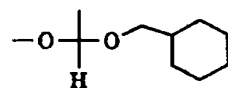
【0038】 R'' における酸の作用により分解しない基(酸安定基という)としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アシロキシ基を表す。 R'' の酸安定基において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基の様な炭素数1～4個のものが好ましい。

【0039】アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、 n -ブトキシ基、イソブトキシ基、 sec -ブトキシ基等の炭素数1～4個のアルコキシ基が好ましい。アシロキシ基としては、アセトキシ基、プロブノイルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等の炭素数2～7個のものが好ましい。

【0040】一般式(X)で示される基の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0041】

【化12】



【0042】樹脂(a)としては、酸の作用によりアルカリ現像性が増大する樹脂であれば何れでもよいが、上記一般式(X)で示される基を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(以下一般式(X)で示される基を有する樹脂ともいう)が好ましく挙げられる。

【0043】本発明では、このような樹脂中における一般式(X)で示される基を有する繰り返し単位(構造単位)の含有量としては、全繰り返し単位に対して5モル%~50モル%が好ましく、より好ましくは5モル%~30モル%である。

【0044】本発明において一般式(X)で示される基を有する樹脂中には、上記一般式(X)で示される基以外に、他の酸分解性基を含んでいてもよい。

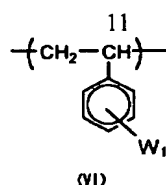
【0045】上記一般式(X)で示される基を含有する樹脂は、対応するビニルエーテルを合成し、テトラヒドロフラン等の適当な溶媒に溶解したフェノール性水酸基含有アルカリ可溶性樹脂と既知の方法により反応させることで得ることができる。反応は、通常酸性の触媒、好ましくは、酸性イオン交換樹脂や、塩酸、p-トルエン

30 塩の存在下実施される。対応する上記ビニルエーテルは、クロロエチルビニルエーテルのような活性な原料から、求核置換反応等の方法により合成することができ、また水銀やパラジウム触媒を用いて合成することができる。また、別の方法として、対応するアルコールとビニルエーテルを用いてアセタール交換する方法によっても合成することができる。この場合、導入したい置換基をアルコールに持たせ、ビニルエーテルはt-ブチルビニルエーテルのような比較的不安定なビニルエーテルを混在させ、p-トルエンスルホン酸やピリジニウムトシレートのような酸存在下実施される。

40 【0046】樹脂(a)において、一般式(X)で表される基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(VI)で示される構造単位を挙げることができる。

【0047】

【化13】

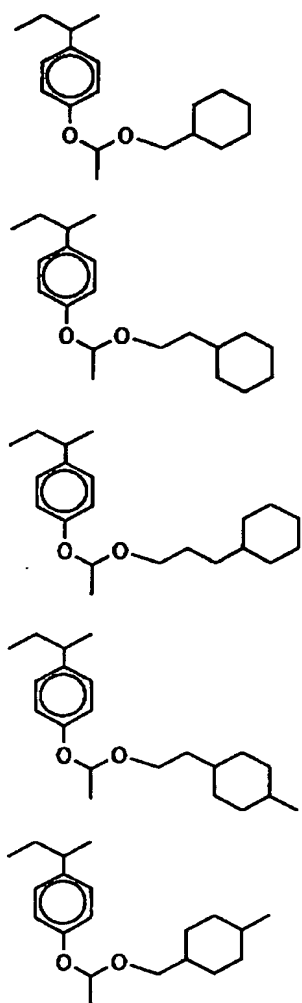


【0048】一般式 (VI) における置換基 W_1 は、上記一般式 (X) で示される基を表す。

【0049】このような一般式 (VI) で示される構造単位の具体的な構造を以下に例示するが、本発明はこれらに 10 限定されるものではない。

【0050】

【化14】

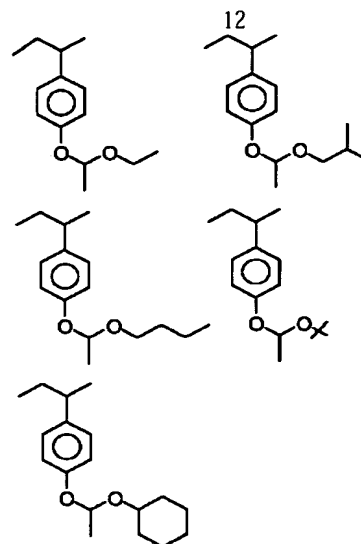


【0051】

【化15】

(7)

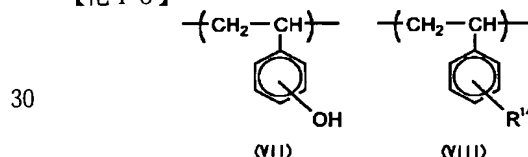
特開2003-307840



【0052】一般式 (VI) と共重合できる好ましい繰り返し単位としては、下記一般式 (VII)、下記一般式 (VIII) で表される構造単位を挙げることができる。前述 20 の構造単位を樹脂に含有させることにより、該樹脂が酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を制御することができる。また、この構造単位を導入することによって矩形性の優れたプロファイルを達成できる。さらには、一般式 (VI) で表される構造単位の量を調整するのに有効である。

【0053】

【化16】



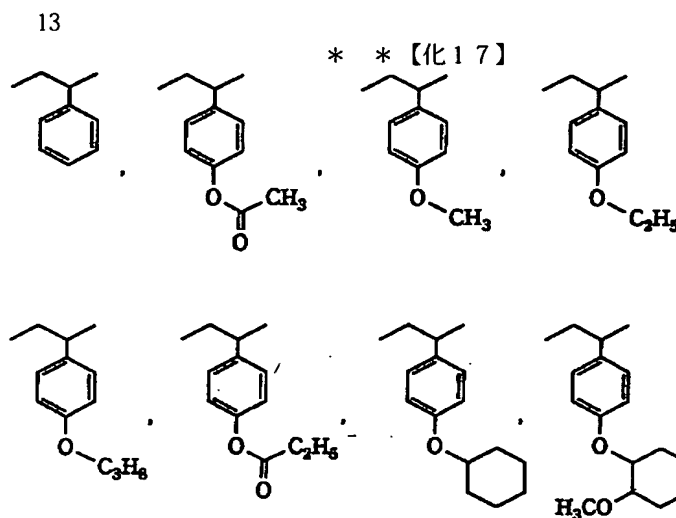
30

【0054】 R^{14} における酸の作用により分解しない基（酸安定基という）としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アシロキシ基を表す。 R^{14} の酸安定基において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましい。 40

【0055】アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基等の炭素数1~4個のアルコキシ基が好ましい。アシロキシ基としては、アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等の炭素数2~7個のものが好ましい。

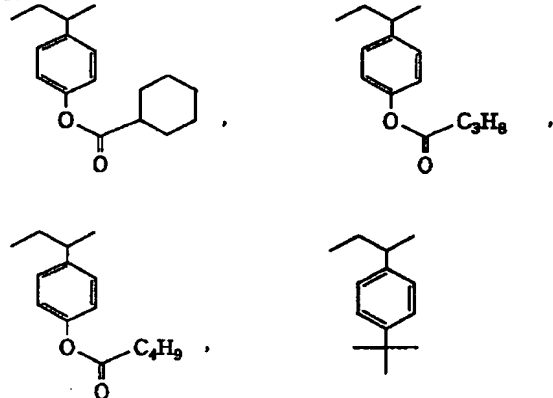
【0056】このような一般式 (VIII) で示される構造単位の重合性モノマーの具体例としては、以下のものが 50 挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0057】

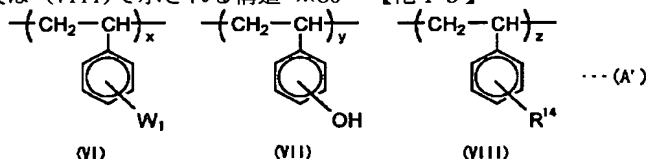


【0058】

【化18】



【0059】一般式 (VII) 又は (VIII) で示される構造 ※30



【0063】一般式 (VI) ~ (VIII) 中、 R^{14} は前記酸安定基を表す。 W_1 は前記一般式 (X) で示される基を表す。 x 、 y は 1 ~ 100、 z は 0 ~ 100、但し $x + y + z = 100$

【0064】前記一般式 (VI)、一般式 (VII) からなる樹脂 (a) において、一般式 (VI) で表される繰り返し単位の含有比率は、10モル%以上45モル%以下、好ましくは15モル%以上40モル%以下である。

【0065】前記一般式 (VI)、一般式 (VII) と t -ブチルアクリレートからなる樹脂における各繰り返し単位の含有比率は、一般式 (VI) が0モル%以上20モル%以下で t -ブチルアクリレートが5モル%以上25モル%以下、好ましくは、一般式 (VI) が5モル%以上20モル%以下で t -ブチルアクリレートが10モル%以

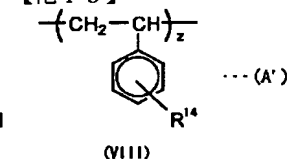
※単位を含む樹脂は、フェノール樹脂あるいは、そのモノマーへ、塩基存在下で酸無水物と反応させることにより、あるいは塩基存在下対応するハライドと反応させることなどにより得ることができる。

20 【0060】樹脂 (a) としては、前記一般式 (VI)、一般式 (VII) からなるもの、前記一般式 (VI)、前記一般式 (VII)、前記一般式 (VIII) からなるもの、一般式 (VI)、一般式 (VII) と t -ブチルアクリレートからなるもの等を挙げることができる。

【0061】尚、樹脂 (a) としては、下記に示す、上記の一般式 (VI)、一般式 (VII)、一般式 (VIII) からなるもの (樹脂 (A')) を含むブレンドが好ましい。

【0062】

【化19】



上20モル%以下である。

【0066】樹脂 (a) が含有していてもよい樹脂 (A') の x 、 y 、 z 比は下記条件を満足することが好ましい。

【0067】 $z = 0$ の場合

$0.05 < x / (x + y) < 0.50$ 、より好ましくは $0.1 < x / (x + y) < 0.45$ $z > 0$ の場合

- ① $0.05 < x / (x + y + z) < 0.35$ 、
- ② $0.005 < z / (x + y + z) < 0.25$ 、
- ③ $x \geq z$ 、
- ④ $0.5 < x / (x + z) < 0.95$

より好ましくは

- ① $0.1 < x / (x + y + z) < 0.25$ 、
- ② $0.01 < z / (x + y + z) < 0.15$ 、

③ $x \geq z$ 、④ $0.5 < x / (x + y) < 0.85$

【0068】本発明の樹脂は上記条件を満足することにより、プロファイルの矩形性が向上し、特に現像欠陥がさらに改善される。

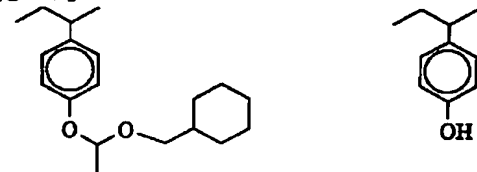
【0069】一般式(VI)、一般式(VII)又は一般式(VIII)で示される繰り返し構造単位、又は他の重合性モノマーからの繰り返し構造単位は、各々一種、又は二種以上を組み合わせて樹脂中に存在させてもよい。また本発明のポジ型フォトレジスト組成物に含有される樹脂

(a)は、アルカリ現像液に対する良好な現像性を維持するために、アルカリ可溶性基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基が導入され得るように適切な他の重合性モノマーが共重合されていてもよい。

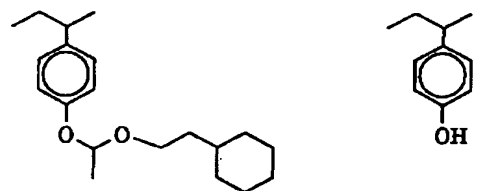
【0070】このような本発明の樹脂(a)の具体的構造を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0071】

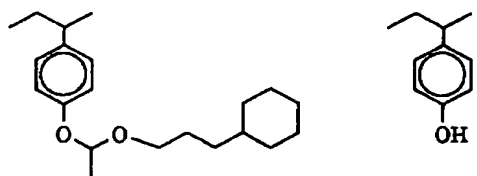
【化20】



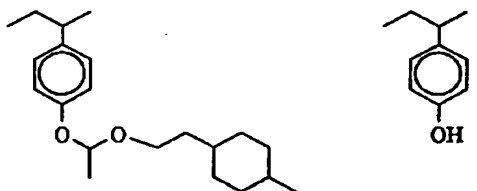
20



30



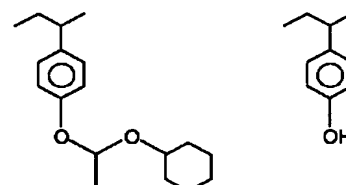
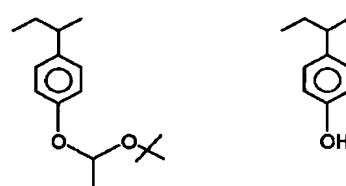
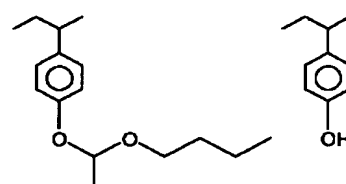
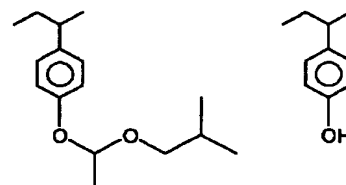
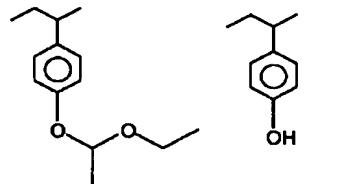
40



【0072】

50

【化21】

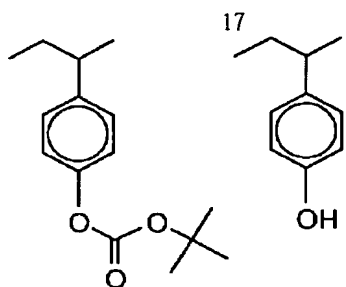


【0073】

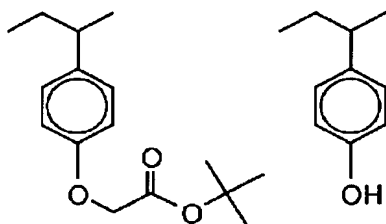
【化22】

(10)

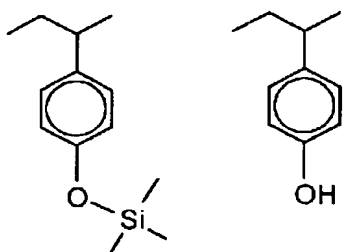
【0074】
【化23】



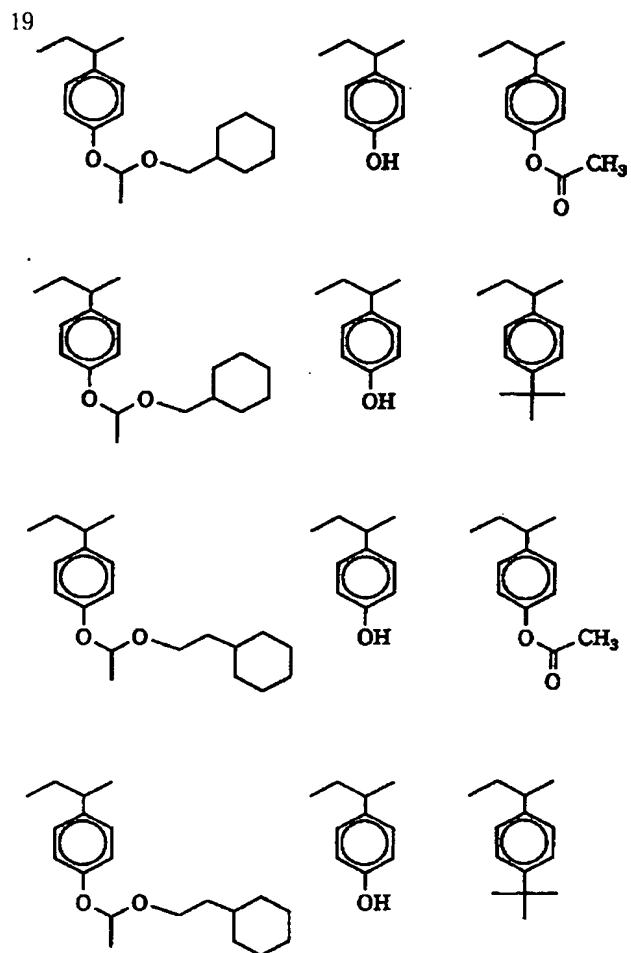
10



20

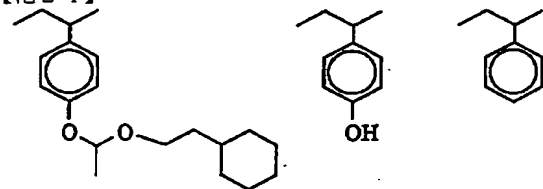


(11)

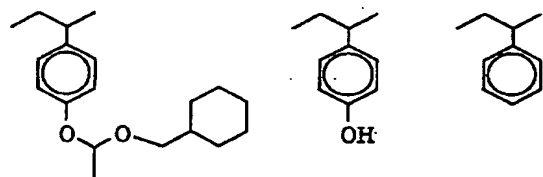


【0075】

【化24】



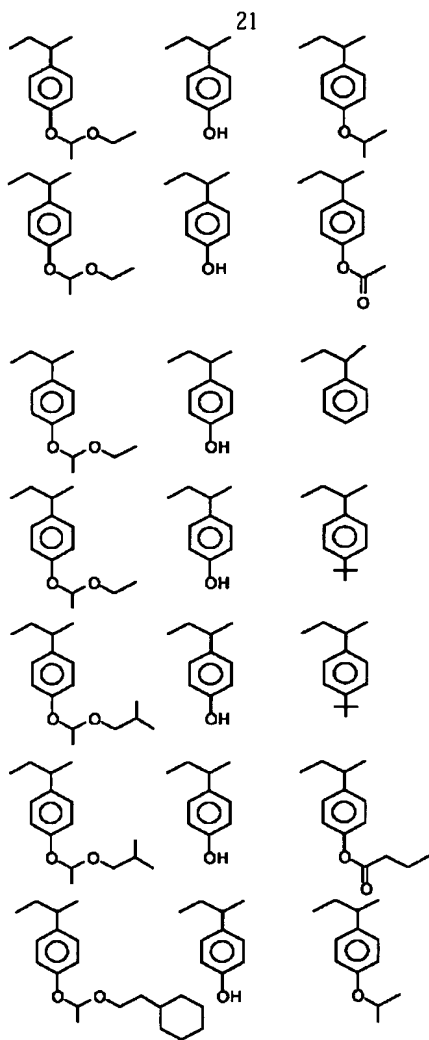
30



40

【0076】

【化25】



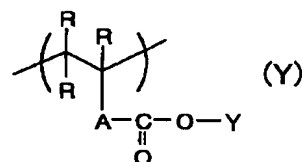
又は *sec*-ブチル基を挙げることができる。R₂₀、R₂₁ 及び R₂₂ としてのアルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、溴素原子）、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基、アリール基（好ましくは炭素数6～14、例えば、フェニル基、ナフチル基）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数6～14）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～4）などを挙げることができる。

【0080】一般式（Y1）で表される基を有する繰り返し単位と一般式（Y2）で表される基を有する繰り返し単位としては、下記一般式（Y）で示される繰り返し単位が好ましい。

【0081】

【化27】

20



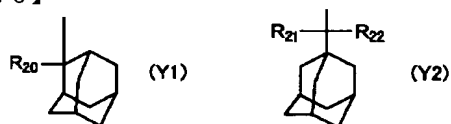
【0082】ここで、Rは、水素原子、ハロゲン原子又は1～4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のRは、各々同じでも異なってもよい。Aは、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。Aとしての基は、炭素数20以下が好ましく、単結合がより好ましい。Yは、上記一般式（Y1）又は（Y2）で表される基を表す。

【0083】以下に、一般式（Y1）で表される基を有する繰り返し単位と一般式（Y2）で表される基を有する繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらの限定するものではない。

【0084】

【化28】

40



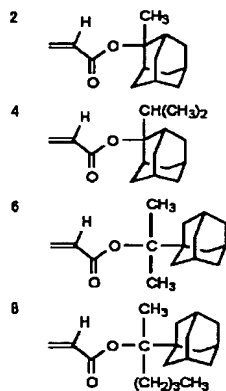
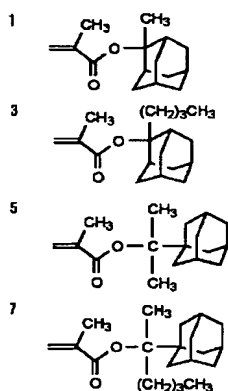
【0077】また、樹脂（a）は、上記一般式（X）で表される基を有する繰り返し単位、及び、一般式（Y1）で表される基を有する繰り返し単位と一般式（Y2）で表される基を有する繰り返し単位との少なくともいずれかを有する樹脂がPED安定性とともにご感度向上の点で好ましい。

【0078】

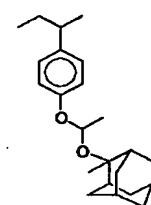
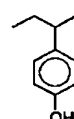
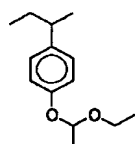
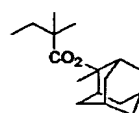
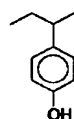
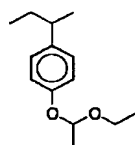
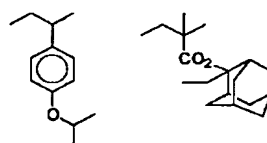
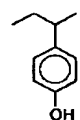
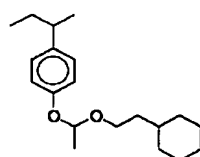
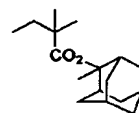
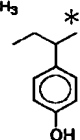
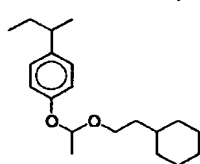
【化26】

【0079】一般式（Y1）において、R₂₀ はアルキル基を表す。一般式（Y2）において、R₂₁ 及び R₂₂ は、各々独立に、アルキル基を表す。R₂₀ ～ R₂₂ のアルキル基としては、直鎖でも分岐であってもよく、炭素数1～8が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基

23



10



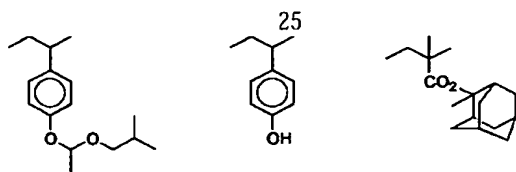
* 【0085】以下に、一般式(X)で表される基を有する繰り返し単位、及び、一般式(Y1)で表される繰り返し単位と一般式(Y2)で表される繰り返し単位との少なくともいずれかを有する樹脂の具体例を挙げるがこれらに限定するものではない。

【0086】

【化29】

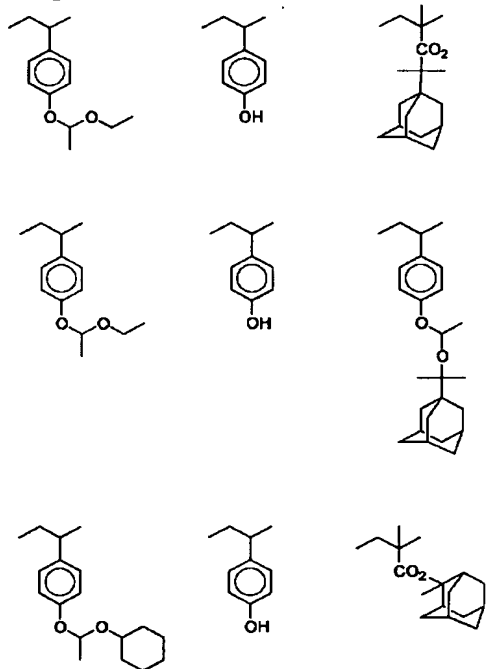
【0087】

【化30】



【0088】

【化31】



【0089】樹脂(a)として、好ましい樹脂である上記一般式(X)で表される基を有する繰り返し単位、及び、一般式(Y1)で表される繰り返し単位と一般式(Y2)で表される繰り返し単位との少なくともいずれかを有する樹脂において、上記一般式(X)で表される基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂を構成する全繰り返し単位に対して、5モル%~50モル%が好ましく、より好ましくは5モル%~30モル%である。一般式(Y1)で表される基を有する繰り返し単位及び一般式(Y2)で表される基を有する繰り返し単位の含有量は、総量として、樹脂を構成する全繰り返し単位に対して、5モル%~30モル%が好ましく、より好ましくは5モル%~20モル%である。

【0090】樹脂(a)の分子量は、重量平均(Mw:ポリスチレン標準)で通常2,000以上、好ましくは3,000~200,000であり、より好ましくは5,000~70,000である。また、分散度(Mw/Mn)は、好ましくは1.0~4.0、より好ましくは1.0~3.5、特に好ましくは1.0~3.0であり、分散度が小さい程、耐熱性、画像形成性(パターンプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。

10 【0091】樹脂(a)のポジ型フォトレジスト組成物中(塗布溶媒を除く)の含有量は、好ましくは50~99重量%、更に好ましくは75~98重量%である。

【0092】(b)一般式(1)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び、一般式(2)~(4)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物本発明のレジスト組成物は、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、エレクトロンビーム等、パターンニングする際に照射される活性光線又は放射線により酸を発生する化合物

20 (光酸発生剤)として、上記一般式(1)で表される化合物と、上記一般式(2)~(4)で表される化合物(オニウム化合物)から選択される少なくとも1種とを含有する。

【0093】一般式(1)中、R₁及びR₂は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基又はシアノ基を表す。R₁とR₂は結合して環を形成してもよい。R₃はアルキル基又はアリール基を表す。また、R₁とR₂は、単結合又は連鎖を介して、一般式(1)で表される別の化合物のR₁またはR₂と結合されていてもよい。

30

【0094】R₁及びR₂としての各基は、好ましくは炭素数1~16であり、置換基を有していてもよい。R₃としての各基は、好ましくは炭素数1~16、より好ましくは2~12であり、置換基を有していてもよい。R₁、R₂、R₃としてのアルキル基は、直鎖、分岐又は環状のいずれであってもよく、炭素数1~16個のアルキル基が好ましい。直鎖又は分岐アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、t-アミル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、i-オクチル基、n-デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基等のアルキル基、トリフルオロメチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロt-ブチル基、ペルフルオロオクチル基、ペルフルオロウンデシル基、1,1-ビストリフルオロメチルエチル基等が挙げられる。環状アルキル基としては、炭素数3~8が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0095】R₁及びR₂としてのアルケニル基は、直鎖、分岐又は環状のいずれであってもよく、炭素数2~

50

16個のアルケニル基が好ましい。直鎖又は分岐のアルケニル基としては、例えば、アリル基、メタリル基、ビニル基、メチルアリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、2-ブテニル基、1,3-ペンタジエニル基、5-ヘキセニル基、2-オキソ-3-ペンテニル基、デカペンタエニル基、7-オクテニル基等が挙げられる。環状アルケニル基としては、シクロブテニル基、シクロヘキセニル基、シクロペンタジエニル基、ビスクロ〔4,2,4〕ドデカ-3,7-ジエン-5-イル基等が挙げられる。

【0096】 R_1 及び R_2 としてのアルキニル基は、炭素数2~16が好ましく、例えば、エチニル基、プロパルギル基、2-ブチニル基、4-ヘキシニル基、2-オクチニル基、フェニルエチニル基、シクロヘキシルエチニル基等が挙げられる。

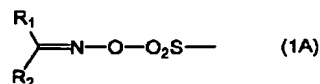
【0097】 R_1 、 R_2 及び R_3 としてのアリール基は、より好ましくは炭素数5~16であり、更に好ましくはフェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような炭素数6~14個のものが挙げられる。複素環基としては、好ましくは炭素数5~16であり、上記アリール基の環構成原子をヘテロ原子で置き換えたものを挙げることができる、例えば、チオフェンフリル基、チエニル基等を挙げることができる。

【0098】上記の各基が有してもよい置換基として

は、例えば、アルキル基（例えば、 R_1 としてのアルキル基と同様のもの、好ましくは炭素数1~4）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1~4、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基、アリーロキシ基（好ましくは炭素数6~14）、アルキルチオ基、アラルキル基（好ましくは炭素数6~14、例えば、ベンジル基、ナフチルメチル基）、下記一般式(1A)で示される基等が挙げられる。

【0099】

【化32】



【0100】上記式中、 $R_1 \sim R_2$ は、前記一般式(1)中の $R_1 \sim R_2$ と同義である。

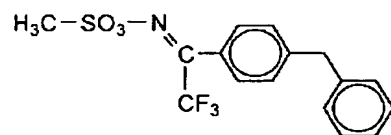
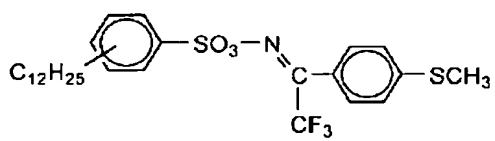
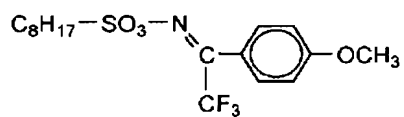
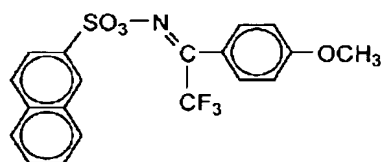
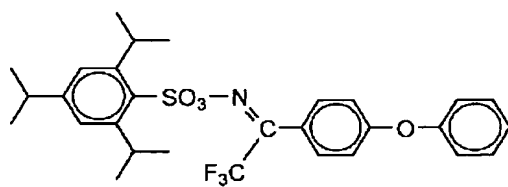
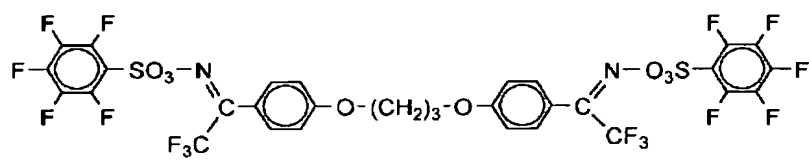
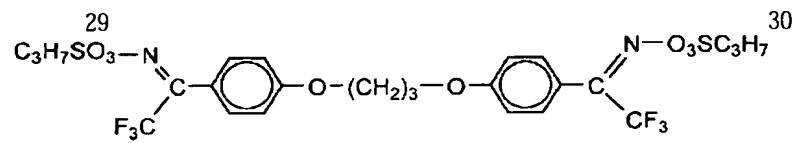
【0101】一般式(1)で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0102】

【化33】

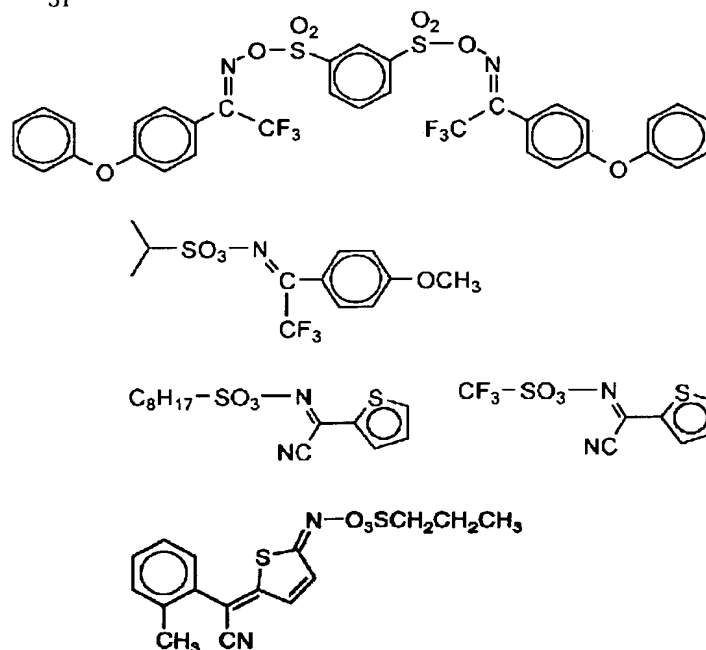
(16)

特開2003-307840



【0103】

【化34】



【0104】上記一般式(2)～(4)中、 $R_{11} \sim R_{19}$ のアルキル基としては、炭素数1～10が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*i*-オクチル基等が挙げられる。 $R_{11} \sim R_{19}$ のシクロアルキル基としては、炭素数3～8が好ましく、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0105】 $R_{11} \sim R_{19}$ のアシル基としては、好ましくは、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、2, 2-ジメチルプロパノイル基、シクロヘキシルカルボニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

【0106】 $R_{11} \sim R_{19}$ のアリール基としては、炭素数4～12が好ましく、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0107】上記の各基は置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、溴素原子)、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アラールキル基等が挙げられる。ここでアルキル基、シクロアルキル基は上記で挙げたものと同義である。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。アラールキル基としては、ベンジル基、ナフチルメチル基、フリル基、チエニル基などが挙げられる。

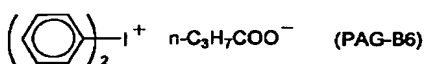
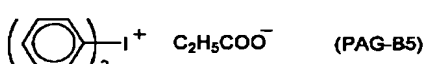
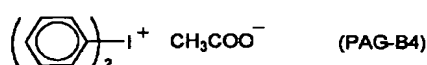
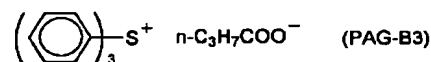
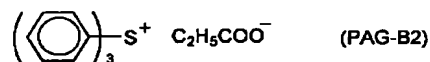
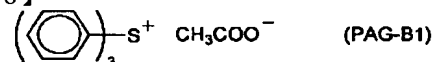
【0108】上記一般式(2)～(4)中、 X^- は水酸陰イオン、または分子量100以下のカルボン酸の陰イ

オンを表す。分子量100以下のカルボン酸の陰イオンとしては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸、イソ酪酸、乳酸、ヒドロキシ酢酸、蔞酸等の陰イオンが挙げられる。

【0109】一般式(2)～(4)で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

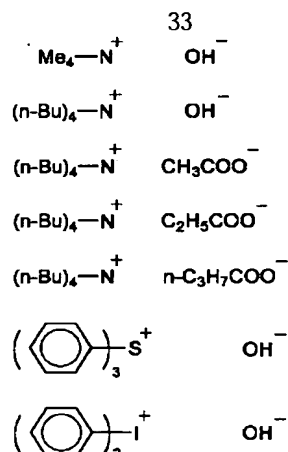
【0110】

【化35】



【0111】

【化36】



【0112】一般式(1)で表される化合物は、例えば S.R.Sandler & W.Karo, Organic functional group preparations, Vol.3, Academic Press)に記載された、例えば、ケトン類とヒドロキシルアミン又はその塩との反応、若しくは、「活性」メチレン基を亜硝酸又は重硝酸アルキルによりニトロソ化することにより合成されるオキシム化合物と、所望の酸ハロゲン化物との反応により得る事ができる。

【0113】上記一般式(1)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、上記一般式(2)～(4)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の群から選択される少なくとも1種を含有する。

【0114】上記一般式(1)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、上記一般式(2)～(4)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の群から選択される少なくとも1種の使用量は、モル比(上記一般式(1)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物/上記一般式(2)～(4)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の群から選択される少なくとも1種)で、通常95/5～20/80、好ま

しくは95/5～40/60、更に好ましくは80/20～50/50である。

【0115】上記一般式(1)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0.1～7重量%、好ましくは0.2～5重量%、更に好ましくは0.2～4重量%である。

【0116】上記一般式(2)～(4)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の群から選択される少なくとも1種の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0.01～5重量%、好ましくは0.05～3重量%、更に好ましくは0.1～2重量%である。

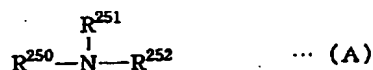
【0117】本発明においては、上記一般式(1)～一般式(4)で表される化合物とともに、他の光酸発生剤を併用してもよい。

【0118】光酸発生剤の添加量(総量)は、組成物中の固形分を基準として、通常0.1～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.2～20重量%、更に好ましくは1～10重量%の範囲で使用される。光酸発生剤の添加量が、0.11重量%より少ないと感度が低くなる傾向があり、また、添加量が40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス(特にベーク)マージンが狭くなる傾向がある。

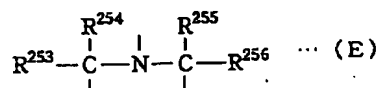
【0119】本発明の組成物には、有機塩基性化合物を用いることができる。これにより、保存時の安定性が更に向上し、かつPEDによる線巾変化が更に少なくなるため好ましい。本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式(A)～(E)構造を挙げることができる。

【0120】

【化37】



ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

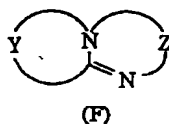


(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)

【0121】更に好ましい化合物は、窒素含有環状化合物(環状アミン化合物ともいう)あるいは一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物である。環状アミン化合物としては、多環構造であることがより好ましい。環状アミン化合物の好ましい具体例としては、下記一般式(F)で表される化合物が挙げられる。

【0122】

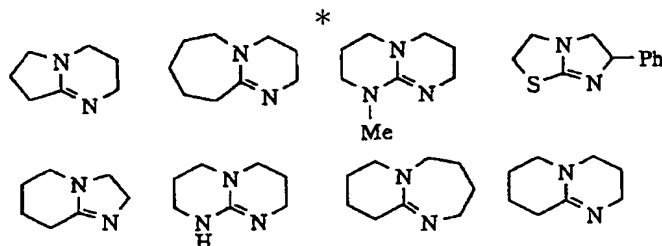
【化38】



*【0123】式(F)中、Y及びZは、各々独立に、ヘテロ原子を含んでもよく、置換してもよい直鎖、分岐、環状アルキレン基を表す。ここで、ヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数2～10個が好ましく、より好ましくは2～5個のものである。アルキレン基の置換基としては、炭素数1～6個のアルキル基、アリール基、アルケニル基の他、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基が挙げられる。更に、一般式(F)で示される化合物の具体例としては、下記に示す化合物が挙げられる。

【0124】

【化39】



【0125】上記の中でも、1、8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1、5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エンが特に好ましい。

【0126】一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物としては、特に好ま

しくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピ

リジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0127】特に好ましい化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、トリメチルイミダゾール、トリフェニルイミダゾール、メチルジフェニルイミダゾール等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0128】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、ポジ型フォトレジスト組成物(溶媒を除く)100重量部に対し、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。0.001重量部未満では上記効果が得られない傾向があり、10重量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0129】本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物には必要に応じて、更に界面活性剤、染料、顔料、可塑剤、光増感剤及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物等を含有させることができる。

【0130】本発明のポジ型フォトレジスト組成物に

は、界面活性剤を含有することが好ましい。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフローNo.75、No.95(共栄社油脂化学工業(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤の中でも、フッ素系またはシリコン系界面活性剤が塗布性、現像欠陥低減の点で好ましい。

【0131】界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の全組成物の固形分に対し、通常0.01重量%~2重量%、好ましくは0.01重量%~1重量%である。これらの界面活性剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0132】さらに、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する光酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明の化学増幅型ポジレジストをi又はg線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p,p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p,p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9,10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フ

エナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノ、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノ、2-エチルアントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ、1,2-ベンズアンスラキノ、3-メチル-1,3-ジアザ-1,9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1,2-ナフトキノ、3,3'-カルボニル-ビス(5,7-ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。

【0133】現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物としては、ポリヒドロキシ化合物が挙げられ、好ましくはポリヒドロキシ化合物には、フェノール類、レゾルシン、フロログルシン、フロログルシド、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンがある。

【0134】本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布するものであり、使用することのできる溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0135】上記化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物は精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例：シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、バークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0136】本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物のアルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-ブ

ロピルアミン等の第1アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、ホルムアミドやアセトアミド等のアミド類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエタノールアンモニウムヒドロキシド、メチルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルメチルジエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルジメチルエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン等のアルカリ類の水溶液(通常0.1~10重量%)等がある。

【0137】

【実施例】以下、本発明によって更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0138】合成例1(樹脂の合成例)

樹脂の合成は、アセタール化に関してはビニルエーテルを用いる方法、アルコールとアルキルビニルエーテルを用いたアセタール交換法のいずれを用いても合成することが出来る。また、効率よく、また安定的に合成するため、以下に示すような脱水共沸法が好ましく用いることが出来る。ただし、これら合成法は一例であって、これらに限定されることはない。

【0139】(1)樹脂1の合成

日本曹達製VP8000(1800g)とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)(8200g)をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。含水が十分低くなったことを確認した後、シクロヘキサンエタノール(576.2g)にピリジニウム-p-トルエンスルホネート(9.0g)を加え溶解した溶液を、反応液に添加し、さらに、t-ブチルビニルエーテル(450.2g)を添加、室温にて5時間攪拌した。反応液に水(3.6リットル)と酢酸エチル(7.2リットル)を添加、分液し、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分のPGMEAを留去し、本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂(樹脂1)(30重量%PGMEA溶液)を得た。また、ポリスチレン基準のGPC測定により、得られたポリマーのMwは11000、Mw/Mnは1.10であった。

【0140】(2)樹脂2の合成

日本曹達製VP15000(100g)とPGMEA(400g)をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。含水が十分低くなった

ことを確認した後、エチルビニルエーテル(25.0 g)とp-トルエンスルホン酸(0.02 g)を添加、室温にて1時間攪拌した。反応液にトリエチルアミン(0.03 g)を添加、反応を停止させ、水(400 ml)と酢酸エチル(800 ml)を添加、分液し、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分のPGMEAを留去し、本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂(樹脂2)(30重量%PGMEA溶液)を得た。また、ポリスチレン基準のGPC測定により、得られたポリマーのMwは18000、Mw/Mnは1.12であった。

【0141】(3) 樹脂3の合成

ポリ(p-ヒドロキシスチレン)16.2 gと塩化イソピロピルをアセトン100 ml中で溶解し、トリエチルアミン1.8 gを反応液に添加し、50~55℃で5時間攪拌した。反応溶液を1000 mlの水に移し、上層をデカンテーションにより除去した。得られた粘性の樹脂物質を75 mlのアセトン中で溶解させて、その溶液を水500 ml中に移した。その沈殿したゴム状の樹脂を減圧下で乾燥させ、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-イソプロポキシスチレン)15.4 gを白色粉末として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキシスチレン構造単位とp-イソプロポキシスチレン構造単位の比は、¹H-NMRにより90:10であった。また、ポリスチレン基準のGPC測定により、得られたポリマーの重量平均分子量Mwは15500、分子量分布Mw/Mnは1.12であった。上記のポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-イソプロポキシスチレン)15.0 gとエチルビニルエーテル3.0 gを酢酸エチル150 mlに溶解させ、触媒量のp-トルエンスルホン酸をその中に添加して、その後室温で6時間攪拌して、反応を進行させた。反応後、合成生成物をトリエチルアミンで中和し、濃縮した。その粘性の油性残留物を100 mlのアセトンに溶解し、さらに沈殿させるために3000 mlの水の中に移した。その沈殿させたポリマーをろ過し、水洗し、減圧乾燥させて、ポリ(p-1-エトキシエトキ*

〔合成例4-3〕

合成例4-2で得られたアルカリ可溶性樹脂R-2 20 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA) 80 ml

をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。含水が十分低くなったことを確認した後、合成例4-1で得られたビニルエーテルX-1を5.0 gとp-トルエンスルホン酸35 mgを加え、室温にて1時間攪拌し、トリエチルアミンを添加して反応を終了した。反応液に酢酸エチルを添加、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分のPGMEAを留去し、本発明に係る本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂(樹脂4)を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は11000であった。

【0143】(5) 樹脂5の合成

* シスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-イソプロポキシスチレン)16.2 gを白色粉末として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシスチレン構造単位、p-ヒドロキシスチレン構造単位及びp-イソプロポキシスチレン構造単位の比は、¹H-NMRにより30:60:10であった。また、ポリスチレン基準のGPC測定により、得られたポリマーのMwは18000、Mw/Mnは1.12であった。

【0142】(4) 樹脂4の合成

〔合成例4-1 ビニルエーテルの合成〕

シクロヘキシルエチルアルコール中にエチルビニルエーテルを混合し、そこへ酢酸水銀を添加して室温にて12時間攪拌した。酢酸エチル、水により抽出、水洗した後、減圧蒸留により目的物であるシクロヘキシルエチルビニルエーテル(X-1)を得た。

〔合成例4-2〕常法に基づいて脱水、蒸留精製したp-tert-ブトキシスチレンモノマー39.6 g(0.225モル)及びt-Buスチレンモノマー4 g(0.025モル)をテトラヒドロフラン100 mlに溶解した。窒素気流及び攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.033 gを2.5時間置きに3回添加し、最後に更に5時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン1200 mlに投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、テトラヒドロフラン150 mlに溶解した。これに4N塩酸を添加し、6時間加熱還流することにより加水分解させた後、5 Lの超純水に再沈し、この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン200 mlに溶解し、5 Lの超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルスチレン)共重合体アルカリ可溶性樹脂R-2を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は9600であった。

40 Triquest社製の、60モル%のP-ヒドロキシスチレン/40モル%のアクリル酸-t-Bu共重合樹脂を使用した。重量平均分子量は8500であった。

【0144】(6) 樹脂6の合成

(合成例6-1) 常法に基づいて脱水、蒸留精製したp-アセトキシスチレンモノマー51.9 g(0.32モル)とメタクリル酸1-アダマンタン-1-イル-1-メチルエチル14.82 g(0.0565モル)をテトラヒドロフランに150 mlに溶解した。窒素気流及び攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)1 gを2.5時間置きに3回添加し、最後に更に

5時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン1500mLに投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、テトラヒドロフラン200mLに溶解した。これに4N塩酸を添加し、6時間加熱還流することにより加水分解させた後、5Lの超純水に再沈し、この樹脂を濾別・水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン200mLに溶解し、5Lの超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈する操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ヒドロキスチレン/メタクリル酸1-アダマ

ンタン-1-イル-1-メチルエチル共重合樹脂R-6を得た。13C-NMRで共重合比を確認したところ、14/86であった。
 (合成例6-2) 合成例6-1で得られた樹脂R-6 20gをPGMEA(80g)にフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。含水が十分低くなったことを確認した後、エチルビニルエーテル(2.5g)とp-トルエンスルホン酸(0.002g)を添加、室温にて1時間攪拌した。反応液にトリエチルアミン(0.003g)を添加、反応を停止させ、水80mLと酢酸エチル200mLを添加、分液し、更に水洗した後減圧留去によって酢酸エチル、水、PGMEAを留去し、本発明に関わる置換基を有する樹脂(樹脂6)(30重量%PGMEA溶液)を得た。1H-NMRによりエチルアセタール基の導入量を確認したところ、ヒドロキスチレンの水酸基のうち、15%が保護されていた。また、ポリスチレン基準のGPC測定により、得られたポリマーの重量平均分子量(Mw)は9800で、分散度は1.82であった。

【0145】(7) 樹脂7の合成

(合成例7-1) 日本曹達社製ポリヒドロキスチレン(VP8000)20gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)に(80g)にフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。含水が十分低くなったことを確認した後、エチルビニルエーテル(2.5g)とp-トルエンスルホン酸(0.002g)を添加、室温にて1時間攪拌した。反応液にトリエチルアミン(0.003g)を

添加、反応を停止させ、水80mLと酢酸エチル200mLを添加、分液し、更に水洗した後減圧留去によって酢酸エチル、水、PGMEAを留去し、樹脂R-7(30重量%PGMEA溶液)を得た。1H-NMRによりエチルアセタール基の導入量を確認したところ、ヒドロキスチレンの水酸基のうち、20%が保護されていた。

(合成例7-2) 1-アダマンチル-1-メチルエタノールにエチルビニルエーテルを混合し、そこへ酢酸水銀を添加して室温にて12時間攪拌した。酢酸エチル、水により抽出、水洗した後、減圧留去により1-アダマンチル-1-メチルエチルエチルビニルエーテル(X-2)を得た。

(合成例7-3) 合成例7-1で得られた樹脂R-7 20gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)に(80g)にフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。含水が十分低くなったことを確認した後、合成例7-2で得られたビニルエーテルX-2(4.0g)とp-トルエンスルホン酸(0.0025g)を添加、室温にて1時間攪拌した。反応液にトリエチルアミン(0.006g)を添加、反応を停止させ、水80mLと酢酸エチル200mLを添加、分液し、更に水洗した後減圧留去によって酢酸エチル、水、PGMEAを留去し、本発明に関わる置換基を有する樹脂(樹脂7)を得た。また、ポリスチレン基準のGPC測定により、得られたポリマーの重量平均分子量(Mw)は10200で、分散度は1.12であった。

【0146】(8) 樹脂8の合成

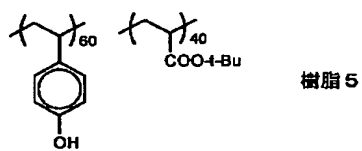
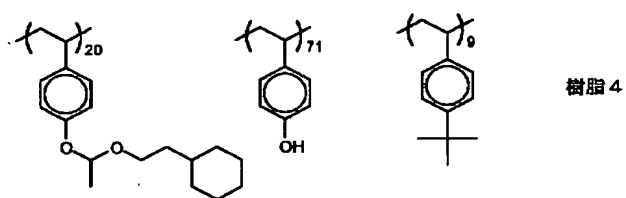
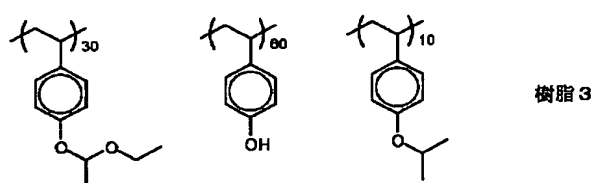
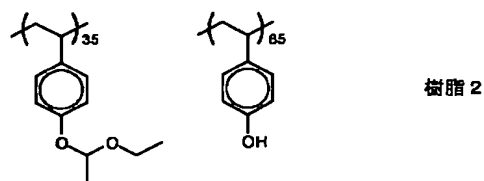
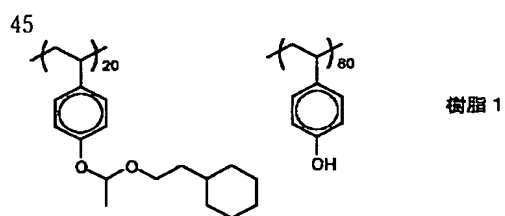
合成例7-1で得られた樹脂R-7を用いる代わりに、日本曹達社製ポリヒドロキスチレン(VP8000)を用いた他は、合成例7-2、7-3の方法で樹脂8を合成した。

【0147】上記の樹脂1~8の構造を以下に示す。尚、以下に示した樹脂中の繰り返し単位の比率はモル比で示してある。

【0148】

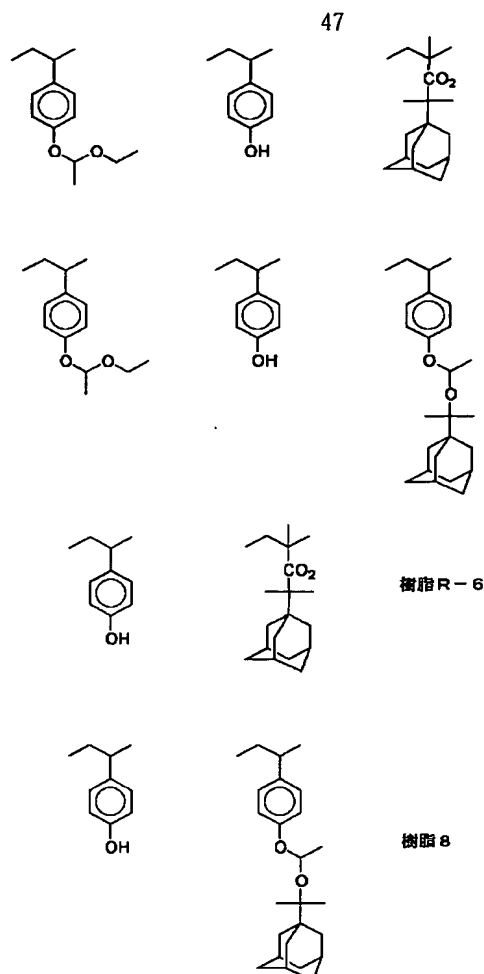
【化40】

(24)



【0149】

【化41】



樹脂6

樹脂7

樹脂R-6

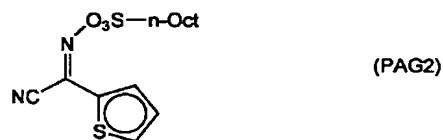
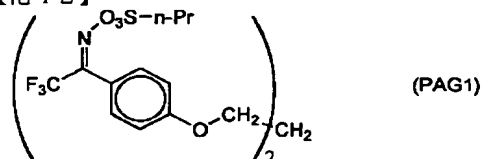
樹脂8

溶液を濃縮し、得られた固体をジイソプロピルエーテル300mlで洗浄すると目的物が32g得られた。

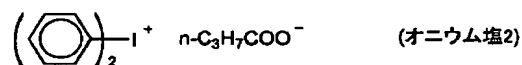
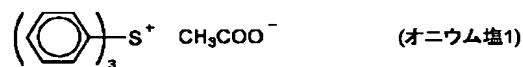
【0153】上記のPAG1～2、オニウム塩1～2の構造を以下に示す。

【0154】

【化42】



20



【0155】実施例1～12及び比較例1～4

表1に記載した各成分を表1に記載の重量比で、総重量比が16%になるようにPGMEA溶剤で溶解し、0.1μmのマイクロフィルターでろ過し、ポジ型フォトリソストを調製した。得られたレジスト液をスピンコーター（東京エレクトロン製Mark8）を利用して、日産化学社製有機BARC（DUV42）を110nm塗膜形成したシリコンウエハー上に塗布し、120℃で90秒間乾燥し、0.6μmのレジスト膜を形成した。前記レジスト膜をマスクを介し、キャノン製FPA-3000EX5を用いたKrFエキシマレーザー光で（波長248nm、NA0.60、1/2輪帯照明）パターン露光を行った。露光後110℃で90秒間加熱処理を行い、2.38重量%のTMAH水溶液で現像、続いてリンス後、スピン乾燥を行い、レジストパターンを得た。

【0156】（ラインエッジラフネスの評価方法）Duty比1:1のマスクサイズ1.0μmのラインアンドスペースの寸法が、0.20μmとなる露光量において、0.18μmの孤立線の線幅を（株）日立製作所製測長SEM：S-8840により50点測長した値の標準偏差の3倍を、ラインエッジラフネスとした。

【0157】（PED安定性の評価方法）Duty比1:1のマスクサイズ1.0μmのライン寸法が0.20μmとなる露光量において、露光後、速やかにPEB処理したウエハー上のライン寸法（CD（0h））と、

【0150】合成例2〔光酸発生剤の合成例〕

（1）（PAG1の合成）

PAG1は、特開2000-314956号の実施例86に記載の化合物を使用した。

（2）（PAG2の合成）

PAG2は、特表2000-517067号の例9に記載の化合物を使用した。

【0151】（3）（トリフェニルスルホニウムアセテート（オニウム塩1）の合成）

トリフェニルスルホニウムヨージド20gをメタノール500mlに溶解し、これに酸化銀（I）12.5gを加えて、室温で4時間攪拌した。反応液をろ過して銀化合物を除去した後、ろ液に酢酸4.0gを加えた。溶液を濃縮し、得られた油状物をジイソプロピルエーテル300mlで2回洗浄すると上記目的物が11.2g得られた。

【0152】（4）（ジフェニルヨードニウムn-ブチレート（オニウム塩2）の合成）

（ジフェニルヨードニウム）ヨージド50gをメタノール2リットルに溶解させ、これに酸化銀（I）22gを加えて、室温で4時間攪拌した。反応液を濾過して銀化合物を除去した後、ろ液にn-酪酸7.5gを加えた。

30

40

50

2時間後のPEB処理したウェハー上のライン寸法CD (2h)を、(株)日立製作所製測長SEM:S-8840により測長し、 $|CD(2h) - CD(0h)| / CD(0h)$ をPED安定性の指標とした。これらの結果*

*を下記表1に示す。

【0158】

【表1】

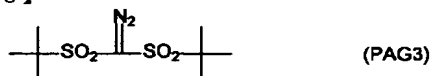
表1

実施例	樹脂	式(1)で表される光酸発生剤	オニウム化合物	ラインエッジラフネス(nm)	PED安定性 $\Delta CD(2h-0h)/CD(0h)$
1	樹脂1 96.8重量部	PAG1 1.0重量部	オニウム塩1 1.0重量部	4.5	0.01
2	樹脂2 96.8重量部	PAG1 1.0重量部	オニウム塩1 1.2重量部	4.2	0.02
3	樹脂2/樹脂3 50/50 92.8重量部	PAG1 1.5重量部	オニウム塩1 0.5重量部	5.2	0.04
4	樹脂2/樹脂4 60/40 95.8重量部	PAG1 1.5重量部	オニウム塩1 1.0重量部	3.6	0.02
5	樹脂2/樹脂4 50/50 95.8重量部	PAG2 0.5重量部	オニウム塩2 0.5重量部	3.9	0.04
6	樹脂2/樹脂4 60/40 95.8重量部	PAG1/PAG3 0.5/4.0重量部	オニウム塩1 1.0重量部	3.8	0.02
7	樹脂3 96.8重量部	PAG1 1.0重量部	オニウム塩1 1.5重量部	4.3	0.03
8	樹脂3/樹脂4 70/30 96.8重量部	PAG1 1.8重量部	オニウム塩1 1.0重量部	3.4	0.06
9	樹脂3/樹脂4 60/40 96.8重量部	PAG2 2.0重量部	オニウム塩2 2.0重量部	3.6	0.02
10	樹脂3/樹脂4 60/40 96.8重量部	PAG1/PAG3 0.3/4.0重量部	オニウム塩1 0.5重量部	3.4	0.03
11	樹脂4 95.8重量部	PAG1 1.5重量部	オニウム塩1 1.0重量部	4.8	0.05
12	樹脂5 95.8重量部	PAG2 3.5重量部	オニウム塩2 3.0重量部	4.9	0.05
比較例1	樹脂2 96.8重量部	PAG1 1.0重量部		11.2	0.05
比較例2	樹脂2/樹脂4 60/40 95.8重量部	PAG1/PAG3 0.5/4.0重量部		8.4	0.06
比較例3	樹脂3 96.8重量部	PAG1 1.0重量部		9.2	0.05
比較例4	樹脂5 95.8重量部	PAG2 3.5重量部		10.0	0.15

【0159】表1で使用したPAG3の構造を以下に示す。

【0160】

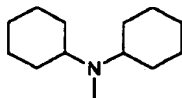
【化43】



【0161】尚、実施例1～12及び比較例1～4の全てのレジストに、添加剤として下記の化合物(a)を0.1重量部使用した。

【0162】

【化44】



【0163】上記表1に示すように、本発明の組成物は、比較例に比べてラインエッジラフネス及びPED安

定性が優れていることが判る。

【0164】実施例13～19、参考例1及び2、及び比較例5表2に記載した各成分を表2に記載の重量比で、総重量比が16%になるようにPGMEA溶剤で溶解し、0.1μmのマイクロフィルターでろ過し、ポジ型フォトリソレジストを調製した。表2における各成分は表1におけるものと同様である。尚、実施例19及び比較例5については、添加剤として上記化合物(a)を0.1重量部使用した。

【0165】得られたレジスト液をスピナー(東京エレクトロン製Mark8)を利用して、日産化学社製有機BARC(DUV42)を110nm塗膜形成したシリコンウェハー上に塗布し、120℃で90秒間乾燥し、0.6μmのレジスト膜を形成した。前記レジスト膜をマスクを介し、キャノン製FPA-3000EX5を用いたKrFエキシマレーザー光で(波長248nm、NA0.60、1/2輪帯照明)パターン露光を行った。露光後110℃で90秒間加熱処理を行い、2.

38重量%のTMAH水溶液で現像、続いてリンス後、スピン乾燥を行い、レジストパターンを得た。

【0166】（ラインエッジラフネス及びPED安定性の評価方法）先の実施例及び比較例におけるのと同じの方法により行った。

（感度の評価方法）

Duty比1:1のマスクサイズ1.0 μ mのラインアンドスペースの寸法が、0.20 μ mとなる露光量を感度とした。結果を表2に示す。

【0167】

【表2】

表2

	樹脂 (重量部)	式(1)で表 わされる 光酸発生 剤 (重量部)	オニウム 化合物 (重量部)	感度 (mJ/cm ²)	ラインエ ッジラフ ネス (nm)	PED 安定性
実施例13	樹脂6 (96.6)	PAG1 (3.0)	ニウム塩1 (0.6)	22	4.9	0.01
実施例14	樹脂6 (94.3)	PAG2 (4.5)	ニウム塩1 (1.2)	22	4.9	0.02
実施例15	樹脂6 (94.8)	PAG1 (4.5)	ニウム塩2 (0.7)	15	5.1	0
実施例16	樹脂7 (97.0)	PAG1 (2.5)	ニウム塩1 (0.5)	24	4.5	0.02
実施例17	樹脂7 (95.5)	PAG2 (3.5)	ニウム塩1 (1.0)	24	3.8	0.01
実施例18	樹脂7 (95.9)	PAG2 (3.5)	ニウム塩2 (0.6)	20	3.8	0.02
実施例19	樹脂7 (94.9)	PAG1 (4.5)	ニウム塩1 (0.5)	26	4.5	0
参考例1	樹脂R-6 (96.5)	PAG1 (3.0)	ニウム塩1 (0.5)	38	5.2	0.01
参考例2	樹脂8 (97.0)	PAG1 (2.5)	ニウム塩1 (0.5)	32	5.4	0.02
比較例5	樹脂6 (96.9)	PAG1 (3.0)		25	9.2	0.15

*

*【0168】表2の結果より、樹脂(a)として、一般式(X)で表される基を有する繰返し単位、及び、一般式(Y1)で表される基を有する繰返し単位と一般式(Y2)で表される基を有する繰返し単位との少なくともいずれかを有する樹脂を含有するレジスト組成物は、ラインエッジラフネス、PED安定性ととも、感度においても優れていることがわかる。

【0169】

【発明の効果】本発明によれば、ラインエッジラフネス、PED安定性に優れた化学増幅型ポジ型フォトリソレジスト組成物、更に感度にも優れた化学増幅型ポジ型フォトリソレジスト組成物が提供される。

20

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA03 AA04 AB16 AC04
AC08 AD03 BE00 BE07 BE10
BG00 CB14 CB17 CB41 FA17